ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

BAND 181

MIT 115 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1938 • AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Chemical lib
Harv.

Inhalt von Band 181.

Heft 1.

Ausgegeben im November 1937.

Seite

Erich Lange und *Kurt Nagel*, Grundsätze zur Verwirklichung idealer Ketten und ihre Anwendung bei Normalelementen, galvanischen Elementen und Sammlern. (Mit 10 Figuren im Text) 1

Béla v. Lengyel und *Anna Sammt*, Über elektromotorische Kräfte zwischen Glas und Salzen im Schmelzfluß. (Mit 5 Figuren im Text) 55

H. v. Halban und *M. Seiler*, Über die Stärke der starken Mineralsäuren. (Mit 1 Figur im Text) 70

Bücherschau.

J. EGGERT, Lehrbuch der Physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. 4. verb. Aufl. . . . 79

I. C. Poggendorffs biographisch-literarisches Handwörterbuch für Mathematik, Astronomie, Physik mit Geophysik, Chemie, Kristallographie und verwandte Wissensgebiete. Bd. VI: 1923-1931 80

Heft 2.

Ausgegeben im Dezember 1937.

H. Sueß und *A. Springer*, Über die Kinetik der thermischen Polymerisation von Styrol in Lösung. II. (Mit 2 Figuren im Text) 81

Erich Müller, Zur Passivität des Chroms. VI. (Mit 1 Figur im Text) 89

Konstanty Hrynakowski und *Maria Szmyt*, Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Systemen organischer Komponenten. VII. Mitteilung: Dreistoffsysteme mit beschränkter Mischbarkeit im flüssigen Zustande. (Fortsetzung.) (Mit 11 Figuren im Text) 113

Ernst Cohen, *W. A. T. Cohen-de Meester* und *J. Landsman*, Die akute Zinnpest. (Mit 4 Figuren im Text) 124

Kurt Biastoch, Die Chlorknallgaselektrode; ein Beispiel periodischer Reaktionen. (Mit 6 Figuren im Text) 133

Kurt Bennewitz, Zur Theorie periodisch wirkender katalytischer Reaktionen. (Mit 7 Figuren im Text) 151

Bücherschau.

Der Chemie-Ingenieur. Bd. III: Chemische Operationen 161

P. NIGGLI, Das Magma und seine Produkte. I. Teil 162

R. VOGEL, Die heterogenen Gleichgewichte. Bd. II des Handbuches der Metallphysik 163

C. URBACH, Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse 164

Madame P. CURIE, Radioactivité 165

J.-V. KOURTSCHATOV, Le Champ Moléculaire dans les Diélectrics 166

G. ALLARD, Polarisation diélectrique 166

R. FREYMANN, Les Ondes Hertziennes et la Structure Moléculaire 167

FR. ELLINGER, Absorptionsspektroskopie im Ultraviolett. I. Absorptionsspektra der Eiweißkörper, Kohlehydrate und Fette einschließlich ihrer Aufbau- und Abbausubstanzen . . 167

Eingegangene Bücher 167

a24

Heft 3.

Ausgegeben im Januar 1938. Seite

Zoltán Szabó, Über die elektromotorische Kraft von nicht-isothermen Salzsäure-Galvanoketten. (Mit 3 Figuren im Text) 169

P. Harteck und *K. Stewart*, Die Reaktion von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen mit Lösungen. (Mit 1 Figur im Text) 183

P. Harteck und *E. Roeder*, Eine Erwiderung zur Bemerkung von A. Klemenc über die Arbeit „Aktiver Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bei Drucken bis 20 mm *Hg*“ 195

T. Batuecas und *F. L. Casado*, Pyknometrische Präzisionsmethode für Flüssigkeiten und feste Körper. II. Neubestimmung der Dichte bei 0° C von reinem Toluol, Kalkspat, Natriumchlorid, Magnesium und Aluminium 197

W. Jost und *L. v. Müffling*, Untersuchungen über Flammengeschwindigkeiten. I. Über die Möglichkeit der theoretischen Berechnung von Flammengeschwindigkeiten. (Mit 1 Figur im Text) 208

Robert Jagitsch, Untersuchung am System *MgO*|Wasser. (Mit 6 Figuren im Text) 215

H. Varsila, Zur Dissoziation der Benzoesäure in Äthylalkohol. (Mit 1 Figur im Text) 221

Sven Bodforss und *Karl-Axel Wallén*, Die Auflösung von Magnesium in Amin-Salzlösungen. (Mit 3 Figuren im Text) 229

W. Hückel, Zur Theorie der sterischen Hinderung. Eine Berichtigung und eine Ergänzung zu meiner Erwiderung an Herrn W. Brenschede . . 239

W. Brenschede, Entgegnung auf die vorstehenden Ausführungen W. Hückels 243

Carl Wagner, Nachtrag zu meiner Arbeit: „Über die Kinetik der Reaktion H_2 (Gas) $\rightleftarrows 2\,H$ (gelöst in *Pd*)“ 244

Bücherschau.

W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Die chemische Reaktion. Bd. II 245

L. Bergmann, Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik 246

W. Prodinger, Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. Bd. XXXVII der Sammlung: „Die chemische Analyse“ 246

K. Steiner und P. Grassmann, Supraleitung. Sammlung Vieweg, Heft 112 247

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 27, Magnesium A. Lieferung 1 u. 2. 8. Aufl. 248

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 22: Kalium. Lieferung 1 bis 3. 8. Aufl. 248

Heft 4.

Ausgegeben im Januar 1938.

Werner Kern, Über heteropolare Molekülkolloide. I. Die Polyacrylsäure, ein Modell des Eiweißes. 185. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. (Mit 11 Figuren im Text) 249

Werner Kern, Über heteropolare Molekülkolloide. II. Die Viscosität von Lösungen der Polyacrylsäure und ihrer Salze. 186. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. (Mit 10 Figuren im Text) 283

Seite

P. Bergmann, P. Löw-Beer und *H. Zocher*, Beitrag zur Theorie der Schillerschichten. (Mit 2 Figuren im Text) 301

M. Gerendás, Eva Varga und *G. v. Fodor*, Über das Zusammenwirken mehrerer Chromophore in der Isochinolinreihe. (Mit 8 Figuren im Text) 315

Bücherschau.

CH. DHÉRÉ, La Fluorescence en Biochimie. Les Problèmes Biologiques Bd. XXI 324
G. KRÄNZLEIN und R. LEPSIUS, Kunststoff-Wegweiser 324
G. MASING, Handbuch der Metallphysik. Bd. III, 1. Lieferung: G. SACHS, Spanlose Formung der Metalle. Eigenspannungen in Metallen 325
R. FRICKE und G. F. HÜTTIG, Hydroxyde und Oxydhydrate. Handbuch der allgemeinen Chemie Bd. IX 325
G. HERMANN, E. MAY und TH. VOGEL, Die Bedeutung der modernen Physik für die Theorie der Erkenntnis 326
P. DEBYE, Methoden zur Bestimmung der elektrischen und geometrischen Struktur von Molekülen 326

Eingegangene Bücher 327

Heft 5.

Ausgegeben im Februar 1938.

Jörn Lange und *E. Herre*, VAN DER WAALSsche Kräfte in Elektrolyten. (Mit 12 Figuren im Text) 329

Rudolf Frerichs, Das Mengenverhältnis C_{12}/C_{13} der Isotope im Diamanten. (Mit 2 Figuren im Text) 355

W. Kemula und *B. L. Dunicz*, Photochemische Umwandlungen einiger hydrierter Naphthalinderivate. Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus der Photopolymerisation des Acetylens. (Mit 4 Figuren im Text) 359

St. v. Náray-Szabó, Beiträge zum Mechanismus der Wasserstoffüberspannung. (Mit 2 Figuren im Text) 367

Agnes Dinglinger und *Erich Schröer*, Nachtrag zur Untersuchung der thermischen Zersetzung der Oxalsäure in Lösung: Die Zersetzung der Oxalsäure in wässeriger Lösung bei 99·4° C 375

H. Fredenhagen und *K. F. Bonhoeffer*, Untersuchungen über die CANNIZZAROsche Reaktion in schwerem Wasser 379

H. Fredenhagen und *K. F. Bonhoeffer*, Untersuchungen über Hexosenumlagerungen in schwerem Wasser 392

Bücherschau.

Fortschritte der Photographie (Erg. d. angew. physik. Chemie, Bd. V) 406
J. HOLLUTA, Die Chemie und chemische Technologie des Wassers 406
Structure and molecular forces in pure Liquids and Solutions. A general discussion held by the Faraday Society 407

Heft 6.

Ausgegeben im April 1938.

R. Fricke und *F. R. Meyer*, Über den Wärmeinhalt verschiedener Zerteilungsgrade des Goldes. (25. Mitteilung über Struktur, Wärmeinhalt und sonstige Eigenschaften aktiver Stoffe von R. FRICKE und Mitarbeitern.) (Mit 2 Figuren im Text) 409

Seite

Edmund Schjånberg, Die Verbrennungswärmen, die Refraktionsdaten und die alkalische Verseifung der Äthylester der β-Vinylacrylsäure und der drei Pentinsäuren 430

K. F. Bonhoeffer und *W. D. Walters*, Enolisierung und Aldolkondensation . . 441

Anton Skrabal und *Roman Skrabal*, Zur Hydrolysegeschwindigkeit der Enoläther 449

W. J. Müller, Über die Aktivierung von passivem Chrom. (Bemerkung zu der Abhandlung zur Passivität des Chroms VI von Erich Müller) . . . 469

S. Kilpi, Einige Bemerkungen wegen der Abhandlung von Werner Kern: Über heteropolare Molekülkolloide. I. 473

Bücherschau.

H. A. Kramers, Quantentheorie des Elektrons und der Strahlung. Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 1/II 475

Th. Bersin, Kurzes Lehrbuch der Enzymologie 476

E. Valko, Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung 476

J. H. de Boer, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen 477

H. Bomke, Vakuumspektroskopie 478

Eingegangene Bücher 478

Autorenregister von Band 181 480

Fünfzig Jahre

Zeitschrift für physikalische Chemie

Von MAX BODENSTEIN

Das Jahr 1937 darf nicht zu Ende gehen, ohne daß wir des Jubiläums gedenken, das es für die Zeitschrift für physikalische Chemie bedeutet. Am 15. Februar 1887 wurde das erste, am 27. Dezember 1887 das letzte Heft des ersten Bandes ausgegeben, sie kann also heute auf ein fünfzigjähriges Bestehen zurückblicken.

Diese fünfzig Jahre sind aber gleichzeitig, wenigstens in gewissem Sinne, die ersten fünfzig Jahre des gesamten Wissensgebietes, das wir — ob sehr glücklich oder nicht, ist in den letzten Jahren mehrfach erörtert worden — als Physikalische Chemie bezeichnen. Sicherlich sind lange vorher die Probleme bearbeitet worden, die wir ihrem Gebiet heute einordnen. Gab es doch ursprünglich keine Scheidung zwischen Physik und Chemie. Aber auch nachdem eine solche ziemlich klar vollzogen war, hat man sich stets mit der Erforschung des Grenzgebietes beschäftigt. Berzelius hat die chemische Bindung auf elektrische Anziehung zurückgeführt, und seine Betrachtungen über Katalyse haben ein zweites höchst modernes Gebiet der physikalischen Chemie zum erstenmal systematisch erörtert, zu dessen zahlenmäßiger Behandlung dann Wilhelmy 1850 in seiner Messung der Geschwindigkeit der Rohrzucker-Inversion den ersten Schritt ausführte. Betrachtungen über elektrische Leitfähigkeit wie über die Grundlagen der chemischen Wirkung des Lichtes hat bald nach 1800 Grothus

angestellt, Forschungen über Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung sind kaum jünger als die Feststellung definierter Zusammensetzung der chemischen Stoffe selbst. Die erste Anwendung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik auf chemische Reaktionen hat Hess 1840 gebracht — noch ehe der Satz allgemein von J. R. Meyer ausgesprochen war — und 1869 hat Horstmann seine klassische Berechnung eines chemischen Gleichgewichts vom Standpunkt der Thermodynamik veröffentlicht.

Aber eine Zusammenfassung dieser und mancher benachbarter Arbeitsrichtungen gab es bis vor fünfzig Jahren nicht. Die hat erst Ostwald erreicht durch sein Lehrbuch, das 1886 abgeschlossen wurde, und durch die Gründung der „Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre", für die er als Mitherausgeber und ersten Mitarbeiter van 't Hoff, und als weitere Mitarbeiter die Mehrzahl der damals in diesem Grenzgebiet zwischen Physik und Chemie arbietenden Forscher zu gewinnen wußte. Und in diesem Sinne ist das Jubiläum unserer Zeitschrift zugleich ein Jubiläum unserer Wissenschaft.

Daß beide sich nebeneinander und miteinander so entwickeln konnten, wie es geschehen ist, dazu war freilich mehr nötig als die organisatorische Zusammenfassung der Publikationen in Originalarbeiten und Referaten, die Ostwald in jenen Jahren in so ausgezeichneter Weise durchzuführen verstand. Die Jahre um 1887 brachten die Theorie der Lösungen von van 't Hoff und damit die Ausdehnung der Gasgesetze und all ihrer Anwendungen auf die verdünnten Lösungen, sie schenkten uns die Theorie der elektrolytischen Dissoziation von Arrhenius, die die Abweichungen der Elektrolytlösungen von den Gesetzen der verdünnten Lösungen verstehen lehrte und über das ganze Gebiet der unzähligen Messungen der Leitfähigkeit

und der ohne sie unverständlichen Hittorfschen Überführungszahlen Klarheit brachte, und sie lieferten uns in der Theorie der osmotischen Stromerzeugung von Nernst eine anschauliche Vorstellung von dem Wesen der galvanischen Elemente, für die nun die freien Ionen eine ebenso bedeutsame Rolle spielten wie in Arrhenius' Darstellung für den osmotischen Druck und die elektrische Leitfähigkeit.

Diese drei grundlegenden Entdeckungen schufen die leitenden Gedanken für drei große Arbeitsgebiete und brachten diesen damit reichste Befruchtung. Aber die auf einem Gebiet gewonnenen neuen Erkenntnisse bleiben ja niemals auf dieses beschränkt, sie übertragen sich auf benachbarte und auf fernere Gebiete der Forschung. So hat seit 1887, dank dieser drei großen gedanklichen Leistungen und dank andererseits der organisatorischen Zusammenfassung der an sie anschließenden Arbeiten, eine ganz ungewöhnlich lebhafte Entwicklung der physikalischen Chemie eingesetzt, und so ist diese heute neben anorganischer und organischer Chemie, und neben der heute mehr und mehr sich klärenden Biochemie ein gleich bedeutungsvoller Zweig der gesamten Chemie, ja ein grundlegender, der alle anderen durchdringt.

Das im einzelnen zu schildern, soll hier nicht versucht werden. Aber wenn wir des Jubiläums unserer Zeitschrift gedenken wollen, so mußte dabei auch des Zusammenhangs gedacht werden, den ihre Entwicklung mit der gesamten Entwicklung unserer Wissenschaft besitzt. Dieser unmittelbare Zusammenhang hat sich naturgemäß in der Folge gelockert. In den ersten Bänden der Zeitschrift finden wir den Niederschlag so gut wie aller Zweige der Forschung des Gebiets, vielfach in Form unmittelbarer Mitteilungen aus fast allen Laboratorien, in denen diese Forschung gepflegt wurde, mindestens aber in Form der ausgezeichneten knappen, kritischen und damit wieder die Forschung anregenden Referate Ostwalds.

Hierfür einzelne Beispiele zu bringen, ist unmöglich, fast alle in diesen Bänden vereinigten Abhandlungen zeigen in gleichem Maße die Beteiligung aller damals wissenschaftlich arbeitenden Völker und die Verbreitung auf alle Gebiete der physikalischen Chemie. Man müßte geradezu die Inhaltsverzeichnisse der ersten Bände abdrucken, um das zu illustrieren.

Aber in dem Maße, wie sich die Forschung räumlich ausdehnte, wie sie intensiver wurde, und wie ihre einzelnen Gebiete sich deutlicher herausschälten, haben sich naturgemäß auch neue Sammelstellen für ihre Ergebnisse entwickelt, und letzten Endes sind die Publikationen physikalisch-chemischen Inhalts aus den Zeitschriften, die vor 1887 solche brachten, auch niemals verschwunden. So gibt es heute Zeitschriften für einzelne Sonderzweige, Elektrochemie, Kolloidchemie und Ähnliches, Zeitschriften des Gesamtgebiets, die in England, den Vereinigten Staaten, in Frankreich, in Rußland, in Japan erscheinen, und „rein chemische" oder „rein physikalische" Zeitschriften, oder Zeitschriften wissenschaftlicher Gesellschaften, die neben anderen Gebieten das der physikalischen Chemie intensiv pflegen. Das ist eine natürliche Folge des Erblühens unseres Wissenschaftszweiges, zu dessen Grundlegung unsere Zeitschrift wesentlich beigetragen hat.

Deren Entwicklung hat sich andererseits auch nicht ohne Rückschläge vollzogen. Den ersten Jahren voll Sturm und Drang, in denen wir gelegentlich recht kräftige Auseinandersetzungen zwischen den Vorkämpfern der „neuen Richtung" und den „alten" Chemikern und Physikern finden — eine Kontroverse wird z. B. von Ostwald mit einer Abhandlung geschlossen, deren zornsprühender Titel einfach lautet: „Exner und Tuma", und es ließen sich manche weiteren Beispiele ähnlicher Art anführen —, folgen Zeiten ruhiger Entwicklung. Die Zahl der jährlichen Bände wächst 1890 auf zwei, 1894 auf drei,

später wechseln drei, vier und gelegentlich fünf; einzelne Jubelbände geben der allseitigen Verehrung für die Gefeierten Ausdruck — 1899 für van 't Hoff, 1903 für Ostwald, 1909 für Arrhenius; der oft recht streitbare Ton der ersten Jahre ist geglättet, aus dem schmalen schäumenden Wildbach ist ein ruhiger breiter Strom geworden. Mit dieser Veränderung parallel geht ein Rückgang der eigenen Mitarbeit Ostwalds; die Abhandlungen seiner Schüler ersetzen weitgehend die von ihm selbst gezeichneten, ebenfalls vertreten ihn allmählich die Schüler in den Referaten, die schließlich 1906 ganz aufhören. Auch an der Redaktion beteiligen sich ungefähr von der gleichen Zeit an die Schüler — Luther, Drucker — zum Teil in maßgebender Weise.

Diese ganze Entwicklung ist, abgesehen von dem Erlahmen des persönlichen Interesses Ostwalds, eine natürliche und durchaus erfreuliche. Die Zeitschrift hatte den Zweck, für den sie zunächst geschaffen war, erfüllt, sie hatte die Forschung im Gebiet der physikalischen Chemie gesammelt und maßgebend gefördert und war nun neben anderen Organen an dem ruhigen Ausbau des Lehrgebäudes beteiligt.

Krieg und Nachkriegsjahre haben hier wie in vielen anderen Gebieten eine schwere Störung hervorgerufen. Der Umfang ging außerordentlich stark zurück (die Jahreszahl 1917 fehlt vollkommen in der Reihe der Bände). Auch der Rückgang der Qualität war bei manchen Abhandlungen, und zwar gerade bei den längsten, sehr erheblich. Ganz besonders ungünstige Umstände, z. B. die Behinderung des Herausgebers durch den Heeresdienst dürften an dieser katastrophalen Entwicklung schuld sein.

Die Lage der Zeitschrift hat sich dann aber bald wieder gebessert, insbesondere seit 1920 mit dem 94. Band ein neuer Verlag und bald danach ein erweiterter Redaktionsstab ihre Pflege übernommen hatten. Andererseits folgte der Verödung der Laboratorien in der letzten

Kriegszeit eine gesteigerte Aktivität der Forschung, nicht nur in Deutschland, sondern wohl in der ganzen Welt. Die Zeitschrift blühte schnell wieder auf, insbesondere nachdem 1928 unter abermaliger Vermehrung des Herausgeberkollegiums eine Scheidung in zwei parallel laufende Abteilungen stattgefunden hatte, von denen die eine den Gebieten: Chemische Thermodynamik, Kinetik, Elektrochemie, Eigenschaftslehre, die andere der Chemie der Elementarprozesse und dem Aufbau der Materie gewidmet ist. Die Scheidung ist vollzogen worden, um der unter den Benutzern der Zeitschrift allmählich eingetretenen Scheidung in solche mehr chemischer und solche mehr physikalischer Arbeitsrichtung Rechnung zu tragen. Aber so wie es schwer ist, diese letzte Unterscheidung im Einzelfalle vorzunehmen, so ist es nicht leicht und oft unmöglich festzustellen, ob eine Abhandlung der einen oder der anderen Abteilung zugewiesen werden muß. Hat die Scheidung wohl in mancher Hinsicht Gutes gewirkt, so ist sie doch niemals ganz ohne Nachteile gewesen.

Die ungeheure wissenschaftliche Produktion der Jahre um 1930 hat allen Zeitschriftleitern — und allen Zeitschriftkäufern — Sorge bereitet. Sie war, so kraß das auf den ersten Blick erscheinen mag, teilweise eine Folge der Arbeitslosigkeit, die bei uns, aber auch sonst in der Welt, herrschte. Die jungen Leute, die nach Abschluß von Doktorarbeit und Studium keine Anstellung fanden, benutzten die erzwungene Muße, um, meist durch Stipendien wirtschaftlich einigermaßen gesichert, sich in weiterer wissenschaftlicher Arbeit auszubilden. So verfügten die akademischen Lehrer über eine ungewöhnliche Zahl junger Mitarbeiter, und die wissenschaftliche Produktion und damit der Umfang der wissenschaftlichen Zeitschriften unseres Gebiets nahm einen ungewöhnlichen Umfang an, so daß zwischen Herstellern und Verbrauchern der letzteren regelrechte Abmachungen getroffen werden

mußten, um Produktion und Aufnahmemöglichkeit in Einklang zu bringen.

Die Beseitigung der Arbeitslosigkeit und der dadurch bedingte Rückgang der wissenschaftlichen Veröffentlichungen hat diese Schwierigkeiten beseitigt, und wenn heute unsere Zeitschrift in beiden Abteilungen mit sieben bis acht Bänden, 200 bis 250 Bogen, jährlich sich zwar immer noch ein wenig über dem Vorkriegsstand hält — vier Bände des Umfanges von 1914 hatten auch fast genau 200 Bogen —, so ist das doch ein Umfang, der dem Umfang der heutigen physikalischen Chemie und dem Blühen der einzelnen Zweige ihrer Forschung durchaus angemessen ist, zumal sie ja, ganz im Sinne des Begründers der Zeitschrift, keineswegs nur den Platz für Veröffentlichungen deutscher Forscher darstellt, sondern in gleichem Umfange etwa Abhandlungen aus einer großen Reihe anderer Länder bringt.

Wenn wir also heute, nach fünfzigjährigem Bestehen der Zeitschrift für physikalische Chemie dankbar der Männer gedenken, die sie ins Leben gerufen und zur Blüte geführt haben, wenn wir mit einer gewissen Befriedigung daran zurückdenken, daß es gelungen ist, sie nach tiefem Sturz wieder aufzurichten, so können wir, Verlag und Herausgeber, aber auch versprechen, daß wir uns redlich bemühen werden, parta tueri. So mögen der Zeitschrift — und unserer geliebten Wissenschaft — weitere fünfzig Jahre gesegneter Entwicklung beschieden sein!

Grundsätze zur Verwirklichung idealer Ketten und ihre Anwendung bei Normalelementen, galvanischen Elementen und Sammlern.

Von

Erich Lange und **Kurt Nagel.**

(Eingegangen am 21. 8. 37.)

(Mit 10 Figuren im Text.)

A. Zusammenfassende Inhaltsübersicht.

Um zu untersuchen, wie weit sich vollkommen umkehrbare = ideale Ketten praktisch verwirklichen lassen (Fragestellung, Abschnitt B), werden im Abschnitt C als stoffliche und energetische Teilvoraussetzungen für die vollkommene, umkehrbare Bruttoumwandlung chemischer und elektrischer Energie aufgestellt:

I. Im Innern aller Phasen muß genügende Beweglichkeit wenigstens eines Ions (Leitfähigkeit) vorhanden sein, unter Vermeidung von Diffusion neutraler Stoffe.

II. An allen stromdurchflossenen Zweiphasengrenzen muß praktisch ungehemmte Übergangsmöglichkeit der potentialbestimmenden Ionen bestehen.

III. An allen stromdurchflossenen Zweiphasengrenzen müssen die anderen, nicht-potentialbestimmenden Ionen am Übergang vollkommen gehemmt sein.

Als Beispiele zweier vollkommen idealer Ketten werden zwei aus festen Phasen aufgebaute, idealisierte Ketten, die mit Type α und β bezeichnet werden, an Hand des zugehörigen „elektrochemischen Schemas" näher besprochen, welches enthält:

1. das Phasenschema,
2. das Potentialschema,
3. das Stromfluß-Stoffumsatzschema,
4. das Reaktionsschema,
5. das Schema der revérsiblen Wärmen (Fig. 1, 2 und 3).

Bei der Verwirklichung (Abschnitt D) der als idealisierte Grenzfälle in C behandelten Ketten stellen sich in Form von irreversiblen Vorgängen Schwierigkeiten in den Weg, die sich als Abweichungen von den grundlegenden Voraussetzungen I, II, III kennzeichnen lassen. Wesentlich bedingt sind diese Schwierigkeiten durch den Ersatz gewisser fester Phasen von zu geringer elektrischer Leitfähigkeit durch gut leitende wässerige Lösungen (Fig. 5). Die praktisch wichtigsten Möglichkeiten, derartig störende irreversible Vorgänge zu hemmen bzw. unschädlich zu machen, werden näher besprochen. Sie führen nur teilweise zum Erfolg, so daß man bei den praktisch verwendeten Ketten je nach dem Verwendungszweck mehr oder weniger große Abweichungen in Kauf nehmen muß: fast ideale Ketten.

Eine wesentliche Rolle spielt bei den praktisch wichtigen Ketten die Größe der Wasserstoff- bzw. der Sauerstoffüberspannung an den Elektroden (Fig. 4).

In den Abschnitten E, F, G werden die zunächst allgemein abgeleiteten Gesichtspunkte für den Bau möglichst idealer Ketten auf einige, nach ihrem Verwendungszweck unterschiedene, praktisch wichtige Ketten angewendet.

Bei Normalelementen (Abschnitt E), die entsprechend der idealen Kette Type α gebaut sind, muß die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffüberspannung genügend groß sein, um bei kleinen Stromdichten Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung vollkommen auszuschließen. Die nähere Erläuterung erfolgt am elektrochemischen Schema des Cadmiumnormalelements (Fig. 6).

Bei galvanischen Elementen (Abschnitt F) reicht die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffüberspannung aus, um in Ruhe und bei Entladung die Entwicklung von Wasserstoff bzw. Sauerstoff praktisch zu verhindern, nicht aber bei Stromfluß in Richtung des unfreiwilligen Stoffumsatzes. Ein Rückgängigmachen des Stoffumsatzes durch Stromfluß ist hier praktisch nicht möglich. Die wichtigeren galvanischen Elemente werden in einer Übersicht (Fig. 7) schematisch dargestellt.

Bei elektrochemischen Sammlern (Abschnitt G) muß nicht nur in Ruhe und bei Stromfluß in der Entladerichtung, sondern auch bei der Ladung die Überspannung des Wasserstoffes bzw. des Sauerstoffes genügend groß sein, damit der freiwillige Stoffumsatz durch Stromaufwand rückgängig gemacht werden kann.

Als Beispiel wird besonders ausführlich der aus der idealen Kette Type β hervorgehende Bleisammler behandelt (G II), insbesondere an Hand des schematischen Verlaufes der Potentiale μ, φ und η innerhalb der einzelnen Phasen des Bleisammlers (Fig. 8 und 9). Die Potentialverhältnisse am positiven Pol des Bleisammlers liefern gleichzeitig ein gut untersuchtes Beispiel für Metallpassivität, anschaulich dargestellt durch die Hemmung der Bleiionen am Übergang vom Metall zur Lösung (Abfall der entsprechenden elektrochemischen Potentiale $\eta_{Pb^{2+}}$ und $\eta_{Pb^{4+}}$).

Als weiteres Beispiel wird weniger ausführlich im Abschnitt G III an Hand eines gekürzten elektrochemischen Schemas (Fig. 10) der Nickelsammler behandelt. Sowohl bei der Edison- als auch bei der Jungner-Zelle spielen Wasserstoff- und Sauerstoffüberspannung sowie Hemmung des Nickelionenüberganges vom Metall in die Lösung eine wesentliche Rolle für das Arbeiten dieser Ketten als elektrochemische Sammler.

Zum Schluß wird (Abschnitt H) auf die Bedeutung der erörterten Gesichtspunkte hingewiesen.

B. Fragestellung.

Bekanntlich kann man die chemische Arbeit gewisser stofflicher Umwandlungen in Ionenphasen mehr oder weniger vollständig als elektrische Arbeit gewinnen, wenn man den betreffenden Vorgang in geeignet zusammengesetzten Mehrphasensystemen, den galvanischen Ketten, umkehrbar ablaufen läßt. Für die vollkommen umkehrbare Umwandlung chemischer und elektrischer Arbeit („Ladung“

und „Entladung") in sogenannten „idealen Ketten", in denen sich also keinerlei irreversible Vorgänge abspielen, sind an den Aufbau derselben gewisse Anforderungen zu stellen. Zum Teil sind schon in früheren Arbeiten[1]) die Grundsätze für den Aufbau solcher idealen Ketten an schematischen Beispielen erläutert worden.

In praktisch vorkommenden Ketten stellen sich dagegen bei Stromlosigkeit und bei Stromfluß mehr oder weniger große Abweichungen von der vollkommenen Reversibilität in Form von irreversiblen Vorgängen ein: „reale Ketten". Es ist nun theoretisch und praktisch von Interesse, systematisch zu untersuchen, aus welchem Grunde und in welcher Form solche Abweichungen von der Reversibilität auftreten und wie sie genügend weit herabgesetzt oder gar ausgeschaltet werden können, um die Ketten als Spannungsnormale oder als Quelle bzw. Sammler elektrischer Energie verwenden zu können. Die hierfür tatsächlich bestehenden, dem praktischen Verwendungszweck angepaßten Möglichkeiten sollen im folgenden zunächst allgemein abgeleitet und dann an verschiedenen, praktisch wichtigen Beispielen sogenannter „fast idealer Ketten" erläutert werden. Insbesondere wird der Bleisammler ausführlich besprochen.

Unberücksichtigt bleiben im Rahmen dieser Arbeit die besonderen, im allgemeinen weniger strengen Bedingungen, die an eine reale Kette zu stellen sind, wenn sie zur Messung der Affinität einer bestimmten Stoffumwandlung dienen soll.

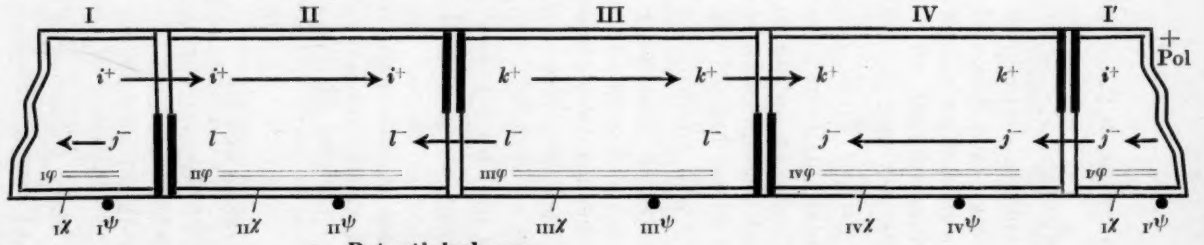
C. Die ideale Kette, ihr elektrochemisches Schema und die Voraussetzungen für ihre Verwirklichung.

I. Das vollständige elektrochemische Schema.

Die Klärung der idealen Kette gehört zur Beantwortung der allgemeineren Frage, wie die in vielen Fällen gut bekannten stofflichen und energetischen Bruttoeigenschaften einer galvanischen Kette aus den entsprechenden stofflichen und energetischen Teileigenschaften in den einzelnen Phasen und an den einzelnen Phasengrenzen aufgebaut sind: Dies ist aber wohl die theoretisch und praktisch wichtigste, bis heute keineswegs ausreichend gelöste, allgemeine Aufgabe der Elektrochemie.

[1]) Lange, E., Elektrochemie der Phasengrenzen, im Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XII_2, S. 265ff., weiterhin als „Handbuchartikel" zitiert. Lange, E. und Nagel, K., Z. Elektrochem. **41** (1935) 575; **42** (1936) 50.

Fig. 1. Vollständiges elektrochemisches Schema der idealen Kette Type α.



Potentialschema:

Chemische Potentiale μ: Kationen:	$_{I}\mu_i$	$_{II}\mu_i$	$_{III}\mu_k$	$_{IV}\mu_k$	$_{I}\mu_i$
Anionen:	$_{I}\mu_j$	$_{II}\mu_l$	$_{III}\mu_l$	$_{IV}\mu_j$	$_{I}\mu_j$
Neutraler Stoff:	$_{I}\mu_{ij}$	$_{II}\mu_{il}$	$_{III}\mu_{kl}$	$_{IV}\mu_{kj}$	$_{I}\mu_{ij}$
Elektrische Potentiale: Oberfl.-Pot. χ:	$_{I}\chi$	$_{II}\chi$	$_{III}\chi$	$_{IV}\chi$	$_{I}\chi$
Äußere Pot. ψ:	$_{I}\psi$	$_{II}\psi$	$_{III}\psi$	$_{IV}\psi$	$_{V}\psi$
Innere Pot. φ:	$_{I}\varphi$	$_{II}\varphi$	$_{III}\varphi$	$_{IV}\varphi$	$_{V}\varphi$
Austrittsarbeiten α: Kationen:	$_{I}\alpha_i$	$_{II}\alpha_i$	$_{III}\alpha_k$	$_{IV}\alpha_k$	$_{I}\alpha_i$
Anionen:	$_{I}\alpha_j$	$_{II}\alpha_l$	$_{III}\alpha_l$	$_{IV}\alpha_j$	$_{I}\alpha_j$
Elektroch. Potent. η: Kationen:	$_{I}\eta_i$	$_{II}\eta_i$	$_{III}\eta_k$	$_{IV}\eta_k$	$_{I}\eta_i$
Anionen:	$_{I}\eta_j$	$_{II}\eta_l$	$_{III}\eta_l$	$_{IV}\eta_j$	$_{I}\eta_j$
Elektr. Pot. Differenzen: Volta-Potentiale $\Delta\psi$: $z_i, z_k = +1$, $z_l, z_j = -1$	$\overbrace{\frac{_{II}\alpha_i - _{I}\alpha_i}{z_i \cdot F} = \frac{_{II}\eta_i - _{I}\eta_i}{F}}^{_{I}\Delta^{II}\psi}$	$\overbrace{\frac{_{III}\alpha_l - _{II}\alpha_l}{z_l \cdot F} = \frac{_{II}\alpha_l - _{III}\alpha_l}{F}}^{_{II}\Delta^{III}\psi}$	$\overbrace{\frac{_{IV}\alpha_k - _{III}\alpha_k}{z_k \cdot F} = \frac{_{IV}\alpha_k - _{III}\alpha_k}{F}}^{_{III}\Delta^{IV}\psi}$	$\overbrace{\frac{_{I}\alpha_j - _{IV}\alpha_j}{z_j \cdot F} = \frac{_{IV}\alpha_j - _{I}\alpha_j}{F}}^{_{IV}\Delta^{V}\psi}$	
Galvani-Potentiale $\Delta\varphi$:	$\overbrace{\frac{_{II}\mu_i - _{I}\mu_i}{z_i \cdot F} = \frac{_{II}\mu_i - _{I}\mu_i}{F}}^{_{I}\Delta^{II}\varphi}$	$\overbrace{\frac{_{III}\mu_l - _{II}\mu_l}{z_l \cdot F} = \frac{_{II}\mu_l - _{III}\mu_l}{F}}^{_{II}\Delta^{III}\varphi}$	$\overbrace{\frac{_{IV}\mu_k - _{III}\mu_k}{z_k \cdot F} = \frac{_{IV}\mu_k - _{III}\mu_k}{F}}^{_{III}\Delta^{IV}\varphi}$	$\overbrace{\frac{_{I}\mu_j - _{IV}\mu_j}{z_j \cdot F} = \frac{_{IV}\mu_j - _{I}\mu_j}{F}}^{_{IV}\Delta^{V}\varphi}$	
Elektromotor. Kraft E: $E \equiv _{I}\psi - _{V}\psi = \sum \Delta\psi$, $E \equiv _{I}\varphi - _{V}\varphi = \sum \Delta\varphi$	$= \begin{cases} \frac{1}{F} \cdot [\underbrace{- _{I}\mu_i - _{I}\mu_j}_{} - \underbrace{_{III}\mu_k - _{III}\mu_l}_{} + \underbrace{_{II}\mu_i + _{II}\mu_l}_{} + \underbrace{_{IV}\mu_k + _{IV}\mu_j}_{}] = \frac{1}{F} \cdot \sum \frac{\Delta\mu_{Ion}}{z_{Ion}} \\ \frac{1}{F} \cdot [- _{I}\mu_{ij} - _{III}\mu_{kl} + _{II}\mu_{il} + _{IV}\mu_{kj}] = \frac{1}{F} \cdot \mathfrak{R} \end{cases}$			

Stromfluß-Stoffumsatz-Schema (reversibel, für nachstehende n- und m-Werte):

$E \equiv {}_{\mathrm{I}}\varphi - {}_{\mathrm{I}'}\varphi = \Sigma \Delta\varphi$

$\left(\frac{}{F} \cdot [- {}_{\mathrm{I}}\mu_{ij} \quad - {}_{\mathrm{III}}\mu_{kl} \quad + {}_{\mathrm{II}}\mu_{il} \quad + {}_{\mathrm{IV}}\mu_{kj}\right.$ $\quad \frac{}{F}$

Stromfluß-Stoffumsatz-Schema (reversibel, für nachstehende n- und m-Werte):

Richtung des positiven Stromes: ⟶

Beweglichkeitsanteile n:					
Kationen:	${}_{\mathrm{I}}n_i = 0$	${}_{\mathrm{II}}n_i = 1$	${}_{\mathrm{III}}n_k = 1$	${}_{\mathrm{IV}}n_k = 0$	${}_{\mathrm{I}}n_i = 0$
Anionen:	${}_{\mathrm{I}}n_j = 1$	${}_{\mathrm{II}}n_l = 0$	${}_{\mathrm{III}}n_l = 0$	${}_{\mathrm{IV}}n_j = 1$	${}_{\mathrm{I}}n_j = 1$
Durchtrittsanteile m:					
Kationen:	${}_{\mathrm{I,II}}m_i = 1$	${}_{\mathrm{II,III}}m_i = 0$	${}_{\mathrm{III,IV}}m_k = 1$	${}_{\mathrm{IV,I'}}m_k = 0$
	$\begin{cases} {}_{\mathrm{I,II}}m_j = 0 \\ {}_{\mathrm{I,II}}m_l = 0 \end{cases}$	$\begin{cases} {}_{\mathrm{II,III}}m_k = 0 \\ {}_{\mathrm{II,III}}m_l = 1 \end{cases}$	$\begin{cases} {}_{\mathrm{III,IV}}m_l = 0 \\ {}_{\mathrm{III,IV}}m_j = 0 \end{cases}$	$\begin{cases} {}_{\mathrm{IV,I'}}m_i = 0 \\ {}_{\mathrm{IV,I'}}m_j = 1 \end{cases}$
Anionen:					
Phasenendumsätze ε: für 1 F	${}^{\mathrm{I}}\varepsilon_1 = {}_{\mathrm{I}}n_i - {}_{\mathrm{I,II}}m_i = -1$	${}^{\mathrm{II}}\varepsilon_2 = {}_{\mathrm{I,II}}m_i - {}_{\mathrm{II}}n_i = 0$	${}^{\mathrm{II}}\varepsilon_1 = {}_{\mathrm{II}}n_i - {}_{\mathrm{II,III}}m_i = +1$	${}^{\mathrm{III}}\varepsilon_2 = {}_{\mathrm{II,III}}m_k - {}_{\mathrm{III}}n_k = -1$	${}^{\mathrm{III}}\varepsilon_1 = {}_{\mathrm{III}}n_k - {}_{\mathrm{III,IV}}m_k = 0$	${}^{\mathrm{IV}}\varepsilon_2 = {}_{\mathrm{III,IV}}m_k - {}_{\mathrm{IV}}n_k = +1$	${}^{\mathrm{IV}}\varepsilon_1 = {}_{\mathrm{IV}}n_k - {}_{\mathrm{IV,I'}}m_k = 0$	${}^{\mathrm{I'}}\varepsilon_2 = {}_{\mathrm{IV,I'}}m_i - {}_{\mathrm{I}}n_i = 0$
Phasenraumumsätze ϱ: für 1 F	${}^{\mathrm{I}}\varrho = {}_{\mathrm{I}}\varepsilon_2 + {}_{\mathrm{I}}\varepsilon_1 = {}_{\mathrm{IV,V}}m_i - {}_{\mathrm{I,II}}m_i = -1$	${}^{\mathrm{II}}\varrho = {}_{\mathrm{II}}\varepsilon_2 + {}_{\mathrm{II}}\varepsilon_1 = {}_{\mathrm{I,II}}m_i - {}_{\mathrm{II,III}}m_i = +1$	${}^{\mathrm{III}}\varrho = {}_{\mathrm{III}}\varepsilon_2 + {}_{\mathrm{III}}\varepsilon_1 = {}_{\mathrm{II,III}}m_k - {}_{\mathrm{III,IV}}m_k = -1$	${}^{\mathrm{IV}}\varrho = {}_{\mathrm{IV}}\varepsilon_2 + {}_{\mathrm{IV}}\varepsilon_1 = {}_{\mathrm{III,IV}}m_k - {}_{\mathrm{IV,I'}}m_k = +1$	
Gesamtstoffumsatz: für 1 F	$= -(ij + kl) + (il + kj)$				

Reaktionsschema:

Abgeg. latente Durchtrittswärmen L:	**Schema der reversiblen Wärmen:**				
	${}_{\mathrm{I,II}}L_i$	${}_{\mathrm{II,III}}L_l$	${}_{\mathrm{III,IV}}L_k$	${}_{\mathrm{IV,I'}}L_j$	
Abgeg. elektrochem. Überführungswärmen L^*:	${}_{\mathrm{I}}L_j^*$	${}_{\mathrm{II}}L_i^*$	${}_{\mathrm{III}}L_k^*$	${}_{\mathrm{IV}}L_j^*$	${}_{\mathrm{I'}}L_j^*$
Abgeg. chemische Überführungswärmen Q^*:	${}_{\mathrm{I}}Q_j^*$	${}_{\mathrm{II}}Q_i^*$	${}_{\mathrm{III}}Q_k^*$	${}_{\mathrm{IV}}Q_j^*$	${}_{\mathrm{I}}Q_j^*$
Abgeg. molare Peltierwärmen Π:	${}_{\mathrm{I,II}}\Pi_i$	${}_{\mathrm{II,III}}\Pi_l$	${}_{\mathrm{III,IV}}\Pi_k$	${}_{\mathrm{IV,I'}}\Pi_j$	
Abgeg. gesamte latente Wärme $-\mathfrak{L}$:	$T({}_{\mathrm{I}}s_i - {}_{\mathrm{II}}s_i) - {}_{\mathrm{I}}Q_j^* - {}_{\mathrm{II}}Q_i^* + T({}_{\mathrm{III}}s_l - {}_{\mathrm{II}}s_l) + {}_{\mathrm{II}}Q_i^* - {}_{\mathrm{III}}Q_k^* + T({}_{\mathrm{III}}s_k - {}_{\mathrm{IV}}s_k) + {}_{\mathrm{III}}Q_k^* + {}_{\mathrm{IV}}Q_j^* + T({}_{\mathrm{I}}s_j - {}_{\mathrm{IV}}s_j) - {}_{\mathrm{IV}}Q_j^* + {}_{\mathrm{I}}Q_j^*$				
	$= -T(-{}_{\mathrm{I}}s_{ij} - {}_{\mathrm{III}}s_{kl} + {}_{\mathrm{II}}s_{il} + {}_{\mathrm{IV}}s_{kj}) = -T \cdot \mathfrak{S}$				

Zu einer solchen eindeutigen Kennzeichnung einer Kette ist die Angabe einer Reihe von stofflichen und energetischen Größen notwendig und hinreichend. Im folgenden werden hierzu bereits in früheren Arbeiten bewährte Darstellungsweisen[1]) benutzt. Diese Größen können zu einem „vollständigen elektrochemischen Schema" zusammengefaßt werden, welches aus folgenden Teilen besteht:

1. aus dem Phasenschema, der zeichnerischen Darstellung des Aufbaues der Kette aus den einzelnen Phasen,
2. aus dem Potentialschema, entwickelt für den stromlosen Zustand,
3. aus dem Stromfluß-Stoffumsatzschema,
4. aus dem Reaktionsschema,
5. aus dem Schema der reversiblen Wärmen.

Oft wird man allerdings auf das vollständige Schema verzichten und mit einem nach sachlichen Gesichtspunkten gekürzten Schema auskommen können.

In Fig. 1 sind die im elektrochemischen Schema einer idealen Kette zu unterscheidenden Größen angegeben worden. Die als schematisches Beispiel benutzte Kette ist durch dem Umsatz $ij+kl \rightarrow il+kj$ (als freiwillige Richtung angenommen, $\mathfrak{R}<0$) gekennzeichnet und sei als Type α bezeichnet.

1. Das an der Spitze stehende Phasenschema zeigt den Aufbau dieser Kette aus den einzelnen Phasen und den Aufbau jeder Phase aus den Ionen. Da manche aus festen Phasen aufgebaute Ketten dem idealen Verhalten nahekommen könnten, ist die dargestellte Kette als eine solche aus festen Phasen bestehende gezeichnet worden (doppeltes Unterstreichen innerhalb jedes Phasenkastens; flüssige Phasen werden durch einfaches, Gasphasen durch Nichtunterstreichen gekennzeichnet).

2. Das Potentialschema enthält zunächst die zur Kennzeichnung der Einzelphasen notwendigen chemischen und elektrischen Potentiale: μ, χ, ψ, φ, α und η[2]). Dann sind die wichtigen

---

[1]) Handbuchartikel; ferner Lange, E. und Nagel, K., a. a. O. Nähere Einzelheiten betreffend die verwendete Symbolik finden sich vor allem bei: Lange, E., Symbole der Phasenlehre und Elektrochemie. Z. Elektrochem. **40** (1934) 655.

[2]) Siehe Handbuchartikel S. 267ff. Die verwendete thermodynamische Bezeichnungsweise entspricht im wesentlichen der von W. Schottky (Thermodynamik, Berlin 1929) vorgeschlagenen Symbolik.

Potentialdifferenzen an den Phasengrenzen: die Voltapotentiale $\Delta\psi$ und die Galvanipotentiale $\Delta\varphi$ aufgeführt, für die die bekannten Gleichgewichtsbedingungen[1]) gelten:

$$^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\psi \equiv {}_{\mathrm{I}}\psi - {}_{\mathrm{II}}\psi = \frac{{}^{\mathrm{II}}\alpha_{\mathrm{Ion}} - {}^{\mathrm{I}}\alpha_{\mathrm{Ion}}}{z_{\mathrm{Ion}} \cdot F}$$

$$^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi \equiv {}_{\mathrm{I}}\varphi - {}_{\mathrm{II}}\varphi = \frac{{}^{\mathrm{II}}\mu_{\mathrm{Ion}} - {}^{\mathrm{I}}\mu_{\mathrm{Ion}}}{z_{\mathrm{Ion}} \cdot F}$$

Ion = potentialbestimmendes[2]) Ion an der Phasengrenze I/II.

Die α-Werte und die Voltapotentiale[3]) $\Delta\psi$ lassen sich bekanntlich experimentell bestimmen, so daß sie bei der Aufstellung des Schemas praktischer Ketten ihrer Größe nach angegeben werden können.

Sehr übersichtlich ist eine graphische Darstellung des Verlaufs der verschiedenen Potentiale innerhalb einer Kette, wie sie späterhin mehrfach Verwendung finden wird. Da man von den Potentialen vorläufig nur die Voltapotentiale ihrem Zahlenwert nach kennt, ist man allerdings bezüglich des Verlaufes der chemischen und der inneren elektrischen Potentiale μ und φ vorläufig auf eine mehr schematische Darstellung mit zum Teil willkürlichen Sprüngen an den Phasengrenzen angewiesen.

Von entscheidender Wichtigkeit ist der Verlauf der elektrochemischen Potentiale $\eta_{\mathrm{Ion}} = \mu_{\mathrm{Ion}} + z_{\mathrm{Ion}} \cdot F \cdot \varphi$. Hier ist im besonderen noch zu untersuchen, wie η aus den entsprechenden μ- und φ-Werten zusammengesetzt ist. $\mu_{\ominus}$ z. B. kann Doppelnatur haben:

$$\mu_{\ominus} = {}^1/_2\mu_{H_2} - \mu_{H^+}, \quad \mu_{\ominus} = \mu_{Me^+} - \mu_{Me^{2+}}.$$

(Näheres in einer im Gang befindlichen Arbeit[4])).

Aus den elektrischen Potentialsprüngen an den Phasengrenzen $\Delta\psi$ bzw. $\Delta\varphi$ setzt sich die meßbare EMK der Kette zusammen:

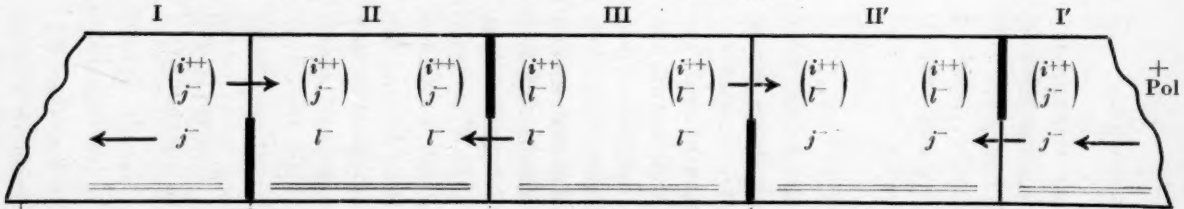
$$E \equiv \begin{cases} {}_{\mathrm{I}}\psi - {}_{\mathrm{I}}\psi = \sum \Delta\psi \\ {}_{\mathrm{I}}\varphi - {}_{\mathrm{I}}\varphi = \sum \Delta\varphi . \end{cases}$$

3. Das Stromfluß-Stoffumsatzschema geht von den Beweglichkeitsteilen n der Ionen innerhalb der einzelnen Phasen und von ihren Durchtrittsanteilen m[5]) an den Phasengrenzen aus. In der zeichnerischen Darstellung ist dies symbolisch durch

---

[1]) Handbuchartikel, S. 274 und 275. [2]) Näheres über den Begriff des potentialbestimmenden Ions findet sich im Handbuchartikel S. 274. [3]) Näheres und Schrifttumsangaben im Handbuchartikel, S. 305ff.; außerdem bei O. Klein und E. Lange, Z. Elektrochem. **43** (1937) 570. [4]) Erscheint Anfang 1938. [5]) Lange, E. und Nagel, K., Z. Elektrochem. **41** (1935) 578.

Fig. 2. Elektrochemisches Schema der idealen Kette Type β.



Potentialschema:

Chemische Potentiale μ:	**Kationen:**	$^{\mathrm{I}}\mu_{ij}$	$^{\mathrm{II}}\mu_{ij}$	$^{\mathrm{III}}\mu_{il}$	$^{\mathrm{II}'}\mu_{il}$	$^{\mathrm{I}'}\mu_{ij}$
	Anionen:	$^{\mathrm{I}}\mu_{j}$	$^{\mathrm{II}}\mu_{l}$	$^{\mathrm{III}}\mu_{l}$	$^{\mathrm{II}'}\mu_{j}$	$^{\mathrm{I}'}\mu_{j}$
	Neutraler Stoff:	$^{\mathrm{I}}\mu_{ij_2}$	$^{\mathrm{II}}\mu_{ilj}$	$^{\mathrm{III}}\mu_{il_2}$	$^{\mathrm{II}'}\mu_{ilj}$	$^{\mathrm{I}'}\mu_{ij_2}$
Elektrische Potentiale:	**Oberfl.-Pot. χ:**	$^{\mathrm{I}}\chi$	$^{\mathrm{II}}\chi$	$^{\mathrm{III}}\chi$	$^{\mathrm{II}'}\chi$	$^{\mathrm{I}'}\chi$
	Äußere Pot. ψ:	$^{\mathrm{I}}\psi$	$^{\mathrm{II}}\psi$	$^{\mathrm{III}}\psi$	$^{\mathrm{II}'}\psi$	$^{\mathrm{I}'}\psi$
	Innere Pot. φ:	$^{\mathrm{I}}\varphi$	$^{\mathrm{II}}\varphi$	$^{\mathrm{III}}\varphi$	$^{\mathrm{II}'}\varphi$	$^{\mathrm{I}'}\varphi$
Austrittsarbeiten α:	**Kationen:**	$^{\mathrm{I}}\alpha_{ij}$	$^{\mathrm{II}}\alpha_{ij}$	$^{\mathrm{III}}\alpha_{il}$	$^{\mathrm{II}'}\alpha_{il}$	$^{\mathrm{I}'}\alpha_{ij}$
	Anionen:	$^{\mathrm{I}}\alpha_{j}$	$^{\mathrm{II}}\alpha_{l}$	$^{\mathrm{III}}\alpha_{l}$	$^{\mathrm{II}'}\alpha_{j}$	$^{\mathrm{I}'}\alpha_{j}$
Elektrochemische Potentiale η:	**Kationen:**	$^{\mathrm{I}}\eta_{ij}$	$^{\mathrm{II}}\eta_{ij}$	$^{\mathrm{III}}\eta_{il}$	$^{\mathrm{II}'}\eta_{il}$	$^{\mathrm{I}'}\eta_{ij}$
	Anionen:	$^{\mathrm{I}}\eta_{j}$	$^{\mathrm{II}}\eta_{l}$	$^{\mathrm{III}}\eta_{l}$	$^{\mathrm{II}'}\eta_{j}$	$^{\mathrm{I}'}\eta_{j}$
Elektr. Pot.-Differenzen: Volta-Potentiale $\Delta\psi$: $z_{ij},\ z_{il} = +1$; $z_l,\ z_j = -1$			$^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\psi$	$^{\mathrm{II}}\Delta^{\mathrm{III}}\psi$	$^{\mathrm{III}}\Delta^{\mathrm{II}'}\psi$	$^{\mathrm{II}'}\Delta^{\mathrm{I}'}\psi$
			$\frac{^{\mathrm{II}}\alpha_{ij} - {}^{\mathrm{I}}\alpha_{ij}}{z_{ij}\cdot F} = \frac{^{\mathrm{II}}\alpha_{ij} - {}^{\mathrm{I}}\alpha_{ij}}{F}$	$\frac{^{\mathrm{III}}\alpha_{l} - {}^{\mathrm{II}}\alpha_{l}}{z_{l}\cdot F} = \frac{^{\mathrm{II}}\alpha_{l} - {}^{\mathrm{III}}\alpha_{l}}{F}$	$\frac{^{\mathrm{II}'}\alpha_{il} - {}^{\mathrm{III}}\alpha_{il}}{z_{il}\cdot F} = \frac{^{\mathrm{II}'}\alpha_{il} - {}^{\mathrm{III}}\alpha_{il}}{F}$	$\frac{^{\mathrm{I}'}\alpha_{j} - {}^{\mathrm{II}'}\alpha_{j}}{z_{j}\cdot F} = \frac{^{\mathrm{II}'}\alpha_{j} - {}^{\mathrm{I}'}\alpha_{j}}{F}$

Galvani-Potentiale $\Delta\varphi$:

$$\overbrace{{}_{II}\mu_{ij} - {}_{I}\mu_{ij}}^{{}^{I}\Delta^{II}\varphi} = \overbrace{{}_{II}\mu_{ij} - {}_{I}\mu_{ij}}^{{}^{I}\Delta^{II}\varphi} \qquad \overbrace{{}_{III}\mu_{l} - {}_{II}\mu_{l}}^{{}^{II}\Delta^{III}\varphi} = \overbrace{{}_{II}\mu_{l} - {}_{III}\mu_{l}}^{{}^{II}\Delta^{III}\varphi}$$

$$\overbrace{{}_{III}\mu_{il} - {}_{II}\mu_{il}}^{{}^{III}\Delta^{IV}\varphi} = \overbrace{{}_{II}\mu_{il} - {}_{III}\mu_{il}}^{{}^{III}\Delta^{IV}\varphi} \qquad \overbrace{{}_{IV}\mu_{j} - {}_{II}\mu_{j}}^{{}^{IV}\Delta^{V}\varphi} = \overbrace{{}_{II}\mu_{j} - {}_{I}\mu_{j}}^{{}^{IV}\Delta^{V}\varphi}$$

$$\frac{{}_{II}\mu_{ij} - {}_{I}\mu_{ij}}{z_{ij}\cdot F} = \frac{{}_{II}\mu_{ij} - {}_{I}\mu_{ij}}{F} \qquad \frac{{}_{III}\mu_{l} - {}_{II}\mu_{l}}{z_{l}\cdot F} = \frac{{}_{II}\mu_{l} - {}_{III}\mu_{l}}{F}$$

$$\frac{{}_{III}\mu_{il} - {}_{II}\mu_{il}}{z_{il}\cdot F} = \frac{{}_{II}\mu_{il} - {}_{III}\mu_{il}}{F} \qquad \frac{{}_{IV}\mu_{j} - {}_{II}\mu_{j}}{z_{j}\cdot F} = \frac{{}_{II}\mu_{j} - {}_{I}\mu_{j}}{F}$$

Elektromotorische Kraft E:

$E \equiv {}_{I}\psi - {}_{V}\psi = \sum\Delta\psi$

$E \equiv {}_{I}\varphi - {}_{V}\varphi = \sum\Delta\varphi$

$$= \begin{cases} \dfrac{1}{F}\left[-{}_{I}\mu_{ij} - {}_{V}\mu_{j} - {}_{III}\mu_{il} - {}_{III}\mu_{l} + {}_{II}\mu_{ij} + {}_{II}\mu_{l} + {}_{II}\mu_{il} + {}_{II}\mu_{j}\right] = \dfrac{1}{F}\sum\dfrac{\Delta\mu_{\mathrm{Ion}}}{z_{\mathrm{Ion}}} \\ \dfrac{1}{F}\left[\ -{}_{I}\mu_{ij_2} \ - \ {}_{III}\mu_{il_2} \ + \ {}_{II}\mu_{ij} \ + \ {}_{II}\mu_{il_2}j \ \right] = \dfrac{1}{F}\cdot\mathfrak{R} \end{cases}$$

Stromfluß-Stoffumsatz-Schema:
(reversibel, für nachstehende m-Werte)
Richtung des positiven Stromes: ⟶

Durchtrittsanteile m:
Kationen:
Anionen:

${}_{I,II}m_{ij} = 1$	${}_{II,III}m_{ij} = 0$	${}_{III,IV}m_{il} = 1$	${}_{IV,V}m_{il} = 0$
${}_{I,II}m_{j} = 0$	${}_{II,III}m_{l} = 1$	${}_{III,IV}m_{l} = 0$	${}_{IV,V}m_{ij} = 0$
${}_{I,II}m_{l} = 0$	${}_{II,III}m_{il} = 0$	${}_{III,IV}m_{j} = 0$	${}_{IV,V}m_{j} = 1$

Phasenraumumsätze ϱ für 1 F:

${}_{I}\varrho = {}_{I}\varepsilon_2 + {}_{I}\varepsilon_1$ $= {}_{IV,V}m_{ij} - {}_{I,II}m_{ij}$ $= -1$	${}_{II}\varrho = {}_{II}\varepsilon_2 + {}_{II}\varepsilon_1$ $= {}_{I,II}m_{ij} - {}_{II,III}m_{ij}$ $= +1$	${}_{III}\varrho = {}_{III}\varepsilon_2 + {}_{III}\varepsilon_1$ $= {}_{II,III}m_{il} - {}_{III,IV}m_{il}$ $= -1$	${}_{IV}\varrho = {}_{IV}\varepsilon_2 + {}_{II}\varepsilon_1$ $= {}_{III,IV}m_{il} - {}_{IV,V}m_{il}$ $= +1$

Gesamtstoffumsatz für 1 F:

$$-1\cdot{}_{I}ij_2 \qquad +1\cdot{}_{II}ijl \qquad -1\cdot{}_{III}il_2 \qquad +1\cdot{}_{II}ijl$$

$$= -({}_{I}ij_2 + {}_{III}il_2) + ({}_{II}ijl + {}_{II}ijl)$$

Reaktionsschema:

Pfeile zum Ausdruck gebracht worden. (Die Beweglichkeitsanteile sind für das allgemeine Beispiel willkürlich angenommen worden.) Als Pfeilrichtung ist, auch in allen späteren Figuren, die Entladerichtung der betreffenden Kette, die zum freiwilligen Stoffumsatz unter Stromabgabe führt, gewählt worden.

Entsprechend den Beweglichkeits- und Durchtrittsanteilen ergeben sich die Stoffumsätze an den Enden der einzelnen Phasen. Sie sind mit ε bezeichnet und bedeuten Äquivalente des betreffenden entstehenden oder verschwindenden neutralen Stoffes *St* beim Stromfluß von 1 Faraday. Die Summen $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ der Umsätze an den beiden Enden jeder Phase liefern die Phasenraumumsätze ϱ[1]) innerhalb jeder Phase, ebenfalls in Äquivalenten/Faraday. Die Summe der Phasenraumumsätze $\sum \varrho_{St} \cdot St$ schließlich führt zum Gesamtstoffumsatz der Kette je 1 Faraday, welcher

4. durch das Reaktionsschema gekennzeichnet wird.

5. Zur vollständigen Kennzeichnung der Kette gehört endlich noch das Schema der reversiblen Wärmen[2]). Es enthält die bei Stromfluß innerhalb der Phasen und an den Phasengrenzen auftretenden Wärmeeffekte (Überführungswärmen L^*, Q^*, Durchtrittswärmen L, Peltierwärmen Π). Die Summierung $\sum \Pi_{\text{Ion}}$ führt zu der beim reversiblen Arbeiten der Kette meßbar auftretenden, abgegebenen latenten Reaktionswärme $-\mathfrak{L}$.

Zum Unterschied von der Type α sei ein weiteres Beispiel einer idealen Kette (Type β) behandelt, die man am einfachsten durch den andersartigen Gesamtstoffumsatz: $ij + il \rightarrow 2ilj$ kennzeichnen kann.

Das elektrochemische Schema dieser Kette Type β, allerdings ohne das nur bei der Type α mitaufgenommene Wärmeschema, enthält die Fig. 2; aus ihr sind alle hier wichtigen Eigenschaften der Type β, für die als Beispiel wiederum eine Kette aus festen Phasen angeführt ist, zu entnehmen.

Eine Veranschaulichung der allgemeinen Typen α und β, die der großen praktischen Bedeutung der elektronenleitenden Metalle für den Aufbau von Ketten Rechnung trägt, kommt in den in Fig. 3 dargestellten Aufbaubildern idealer Ketten zum Ausdruck.

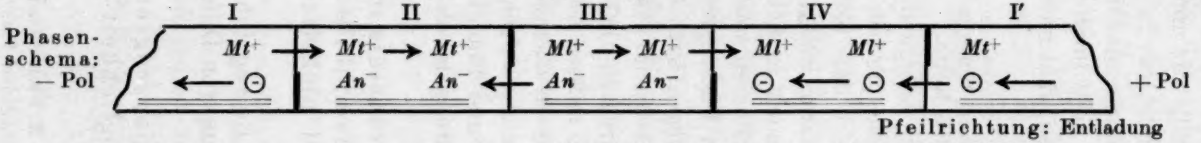
---

[1]) Diese Umsätze innerhalb der ganzen Phase wurden früher (Lange, E. und Nagel, K., Z. Elektrochem. **41** (1935) 580) mit π bezeichnet. Diese Bezeichung wurde aufgegeben, um die Gefahr einer Verwechselung mit den Peltier-Wärmen zu vermeiden. [2]) Handbuchartikel, S. 327ff.

Fig. 3. Sonderfälle der allgemeinen Schemata (Fig. 1 und 2), bedingt durch die praktische Bedeutung

Fig. 3. Sonderfälle der allgemeinen Schemata (Fig. 1 und 2), bedingt durch die praktische Bedeutung der Metalle für den Aufbau von Ketten.

Kette Type α:



Pfeilrichtung: Entladung

Geht aus Fig. 1 hervor, indem man $\begin{cases} i^+ \text{ ersetzt durch } Mt^+ \\ j^- \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \ominus \end{cases}$ $\begin{matrix} k^+ \text{ ersetzt durch } Ml^+ \\ l^- \quad \text{„} \quad \text{„} \quad An^- \end{matrix}$

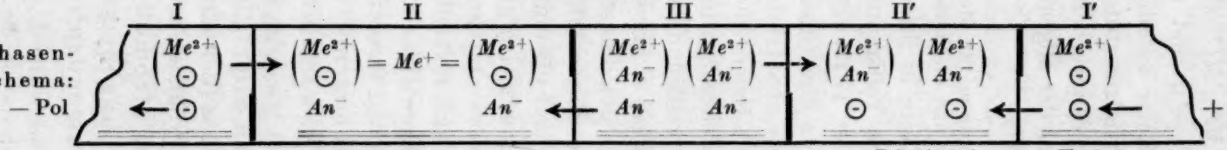
Mt, *Ml*: zwei verschiedene Metalle.

$$E \equiv {}_{I}\varphi - {}_{I'}\varphi = \Sigma \Delta\varphi = {}^{I}\Delta^{II}\varphi + {}^{II}\Delta^{III}\varphi + {}^{III}\Delta^{IV}\varphi + {}^{IV}\Delta^{I'}\varphi = 1/F \cdot \mathfrak{R}.$$

Reaktionsschema: für 1 *F*, bei Stromentnahme

Reaktionsarbeit $\mathfrak{R} < 0$

Kette Type β:



Pfeilrichtung: Entladung

Geht aus Fig. 2 hervor, indem man $\begin{cases} i^+ \text{ ersetzt durch } Me^{2+} \\ j^- \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \ominus \\ l^- \quad \text{„} \quad \text{„} \quad An^- \end{cases}$; $\left(\begin{matrix} Me^{2+} \\ \ominus \end{matrix}\right) = Me^+$

Me$^+$, *Me*$^{2+}$: zwei Wertigkeitsstufen des gleichen Metalles *Me*.

$$E \equiv {}_{I}\varphi - {}_{I'}\varphi = \Sigma \Delta\varphi = {}^{I}\Delta^{II}\varphi + {}^{II}\Delta^{III}\varphi + {}^{III}\Delta^{II'}\varphi + {}^{II'}\Delta^{I'}\varphi = 1/F \cdot \mathfrak{R}.$$

Reaktionsschema: für 1 *F*, bei Stromentnahme

Reaktionsarbeit $\mathfrak{R} < 0$

Hier sind die allgemeinen Ionen i^+, j^-, k^+, l^- durch spezielle Ionenarten Metallion: Mt^+, Ml^+ oder Me^{2+} bzw. Anion: An^- oder $\ominus$ ersetzt. Bei der Type α sind zwei verschiedene Metalle Mt und Ml am Aufbau der Kette beteiligt, bei der Type β findet ein in zwei verschiedenen Wertigkeitsstufen Me^+ und Me^{2+} vorkommendes Metall Verwendung. Die elektrochemischen Schemata, die sich durch sinngemäße Anwendung der allgemeinen Schemata ergeben, sind nicht im einzelnen entwickelt.

II. Die Voraussetzungen für die vollkommene, umkehrbare Umwandlung chemischer und elektrischer Arbeit in der idealen Kette.

Wenn eine Kette in ihrem gesamten Stoff- und Energieumsatz den Anforderungen vollkommener Umkehrbarkeit entsprechen soll, muß auch jeder der Teilvorgänge, in die man nach dem elektrochemischen Schema den Gesamtvorgang aufteilen kann, umkehrbar verlaufen. Bei den stofflichen Teilvorgängen handelt es sich um die Bewegung von Ionen innerhalb der einzelnen Phasen und um Übergänge der potentialbestimmenden Ionen an den Phasengrenzen. Damit die Ionen vollkommen umkehrbar sich bewegen bzw. übergehen können, muß in energetischer Hinsicht, zunächst im stromlosen Zustande, in den Phasen und an den Phasengrenzen elektrochemisches Gleichgewicht herrschen, d. h. es müssen stabile Phasen vorliegen und die durch $\Delta\mu_{\text{Ion}}$ gekennzeichneten chemischen Kräfte müssen durch gleich große elektrische Kräfte $\Delta\varphi$ aufgehoben werden[1]). Auch etwa stattfindende endliche Stoff- und Energieumsetzungen müssen sich reversibel unter Aufrechterhaltung des elektrochemischen Gleichgewichtes abspielen.

Die bei Ruhe und Stromfluß zu erfüllenden Voraussetzungen für die vollkommene, umkehrbare, Irreversibilitäten vermeidende Umwandlung chemischer und elektrischer Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

I. Im Innern aller Phasen muß genügende Beweglichkeit wenigstens eines Ions (Leitfähigkeit) unter Vermeidung von Diffusion neutraler Stoffe vorhanden sein.

II. An allen stromdurchflossenen Zweiphasengrenzen muß praktisch ungehemmte Übergangsmöglichkeit der potentialbestimmenden[2]) Ionen bestehen.

[1]) Vgl. hierzu besonders: Lange, E. und Nagel, K., Z. Elektrochem. 41 (1935) 577. [2]) Näheres über den Begriff des potentialbestimmenden Ions findet sich im Handbuchartikel S. 274. Ferner Anm. 1.

III. An allen stromdurchflossenen Zweiphasengrenzen müssen die anderen, nichtpotentialbestimmenden Ionen vollkommen am Übergang gehemmt sein.

Zu II: Da praktisch damit zu rechnen ist, daß sämtliche Ionenübergänge mehr oder weniger nichtthermodynamisch in Form bestimmter Potentialschwellen[1]) gehemmt sind, bedeutet die Erfüllung der Voraussetzung II, genauer ausgedrückt, daß bei den Versuchsbedingungen und unter Mitwirkung der thermischen und elektrischen Energie der potentialbestimmenden Ionen diese Potentialschwellen genügend leicht überwunden werden können.

Zu III: Die Übergangshemmung der nichtpotentialbestimmenden Ionen kann verursacht sein:

a) Durch entsprechende Lage der μ-Werte (thermodynamische Hemmung)[2]).

b) Durch hemmende Potentialschwellen[3]), die vor allem bei Ladung und Entladung der Kette in Erscheinung treten (z. B. Wasserstoff-, Sauerstoffüberspannung, Metallpassivität).

Der Unterschied im Verhalten der potentialbestimmenden und nichtpotentialbestimmenden Ionen läßt sich also unter Umständen allein auf eine größere Höhe der Potentialschwellen für die nichtpotentialbestimmenden Ionen gegenüber den Potentialschwellen für die potentialbestimmenden Ionen zurückführen.

Während, wie bereits erwähnt, die Übergangsfähigkeit der potentialbestimmenden Ionen an den Phasengrenzen und die Beweglichkeit der Ionen innerhalb der Phasen in den Zeichnungen durch Pfeile angedeutet werden, kann, wo nötig, die Nichtübergangsfähigkeit der nichtpotentialbestimmenden Ionen durch eine entsprechende Verdickung der Phasengrenze gekennzeichnet werden.

---

[1]) Untersuchungen über die „Reaktionsgeschwindigkeit stromliefernder Vorgänge", gleichbedeutend mit Aktivierungsenergie der potentialbestimmenden Ionen finden sich z. B. bei: Le Blanc, M., Lehrbuch der Elektrochemie, Leipzig 1921, S. 352ff. und bei: Foerster, F., Elektrochemie wässeriger Lösungen, Leipzig 1922, S. 52, 223 und 297ff. Im besonderen die Hemmung von *Hg*-Ionen betreffend: Andauer, M. und Lange, E., Z. physik. Chem. (A) **162** (1932) 241. [2]) S. Anm. 1 S. 12. [3]) Näheres, im besonderen bezüglich Wasserstoffüberspannung, z. B. bei: Erdey-Gruz, T. und Volmer, M., Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 203 und Butler, J. A. V., Proc. Roy. Soc. London (A) **157** (1936) 423. Über eine den Übergang begünstigende Mitwirkung von spezifischer Adsorption, z. B. von Wasserstoff an Platin, siehe z. B. bei: v. Naray-Szabo, St., Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 355. Dort auch weitere Schrifttumsangaben.

D. Schwierigkeiten beim praktischen Aufbau idealer Ketten und entsprechende Gegenmaßnahmen.

I. Allgemeine Kennzeichnung der Schwierigkeiten und die wichtigsten Gegenmaßnahmen.

Die bei der Verwirklichung idealer Ketten auftretenden Schwierigkeiten lassen sich ganz allgemein als Abweichungen von den oben (S. 12) aufgestellten grundsätzlichen Voraussetzungen für die reversible Umwandlung chemischer und elektrischer Arbeit kennzeichnen. Man muß also rechnen mit

1. Abweichungen von der Voraussetzung I in Form mangelnder Leitfähigkeit oder störender irreversibler Diffusion neutraler Stoffe innerhalb einer oder mehrerer Phasen.

2. Abweichungen von der Voraussetzung II, indem die S. 13 erwähnten Potentialschwellen auch für den Übergang der potentialbestimmenden Ionen bei steigender Stromdichte immer merklicher werden und so eine mehr oder weniger große Abweichung vom Galvanipotential des Gleichgewichtszustandes hervorrufen („chemische" Polarisation, siehe S. 21)[1]).

3. Abweichungen von der Voraussetzung III, welche sich in gegenseitiger Löslichkeit oder Reaktionsfähigkeit benachbarter Phasen äußern.

Glücklicherweise stehen brauchbare Mittel zur Verfügung, um derartige Abweichungen mehr oder weniger weitgehend herabzusetzen bzw. unschädlich zu machen.

Hilfsmittel bei Abweichungen von Voraussetzung I:

Bei Zimmertemperatur sind Ketten, die entsprechend Fig. 3 aus festen Phasen aufgebaut sind[2]), praktisch meist unbrauchbar, da die festen Metallsalzphasen (*MeAn*) hier meistens eine zu geringe Ionenbeweglichkeit und damit Leitfähigkeit haben, also der Voraussetzung I nicht genügen. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch Temperatursteigerung[3]) kommt aus praktischen Gründen selten in Betracht. Dagegen kann man, wie die praktisch verwendeten Ketten zeigen, diese festen *MeAn*-Phasen durch ihre wässerigen Lösungen ersetzen und auf diese Weise die Beweglichkeit der Ionen erhöhen.

[1]) Vgl. Fußnote 1, S. 13. [2]) Näheres über feste Ketten bei: Tubandt, C., Elektromotorische Kräfte in galvanischen Ketten mit festen Elektrolyten, in „Handbuch der Experimentalphysik", Bd. XII_2. S. 135ff. [3]) Vgl. E. Bauer, R. Brunner und H. Preis, Z. Elektrochem. 43 (1937) 725, 727, betr. feste Brennstoffketten bei höherer Temperatur.

Bei genügend großer Löslichkeit von *MeAn* kann die erwünschte, möglichst große Leitfähigkeit allein durch die in der Lösung vorhandenen Me^+- und An^--Ionen erreicht werden. Ist *MeAn* wenig löslich, so kann die Leitfähigkeit durch Zusatz eines geeigneten „Fremdelektrolyten" auf die erforderliche Größe gebracht werden. Enthält die Lösung *MeAn* in Sättigungskonzentration, so ändert sich μ_{MeAn} und damit die EMK gegenüber dem Wert für die aus festen Phasen aufgebaute Kette nicht.

Allerdings tritt durch die übliche Verwendung von Wasser als Lösungsmittel eine neue Schwierigkeit auf, die auf der Dissoziation des Wassers in H^+- und OH^--Ionen beruht. Diese Ionen können bekanntlich unter Umständen, d. h. vor allem je nach der Größe der für $\Delta\varphi$ maßgebenden μ-Werte der Metallionen, zu neuen, unerwünschten Übergangsmechanismen mit den Elektronen als übergehenden Ionen Anlaß geben und damit die Voraussetzung III gefährden, indem z. B. an Metallelektroden Auflösung des Metalles unter Wasserstoffentwicklung nach $H^+ + \ominus \rightarrow {}^1/_2 H_2$ eintritt.

Hilfsmittel bei Abweichungen von Voraussetzung II:

Es besteht oft die Möglichkeit, durch Wahl eines geeigneten Stoffsystems die Hemmungen, die für den gewünschten potentialbestimmenden Ionenübergang bestehen, aufzuheben. Besonders für den Elektronenübergang sind viele derartige günstige Stoffsysteme bekannt. Hierhin kann man die sogenannten „Depolarisatoren"[1]) rechnen.

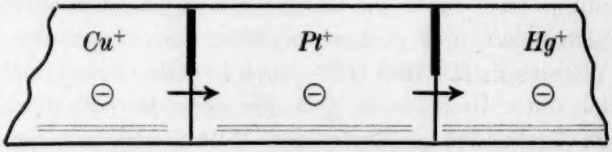
Der Umfang, in dem sich etwaige Abweichungen von der Voraussetzung II bemerkbar machen, hängt auch von der guten Erfüllung der Voraussetzung III ab, weil dann, wenn die Hemmung der nichtpotentialbestimmenden Ionen möglichst vollkommen ist, sich etwaige Hemmungen der potentialbestimmenden Ionen möglichst wenig auswirken.

Hilfsmittel bei Abweichungen von Voraussetzung III:

Um den unerwünschten Übergang einer nichtpotentialbestimmenden Ionenart in einem Zweiphasensystem zu hemmen, kann man Hilfsphasen mit einem gemeinsamen potentialbestimmen-

[1]) Praktisch wichtige Beispiele für solche Depolarisatoren finden sich in dem schematischen Überblick über die galvanischen Elemente, 2. Aufbauart (Fig. 7), Abschnitt F.

den Ion zwischen die beiden Ursprungsphasen einschalten[1]). Praktisch kommt diese Möglichkeit nur vor, wenn die Elektronen potentialbestimmend sind. Als Hilfsphasen kann man hier ein geeignetes Metall, z. B. Platin, oder einen anderen Elektronenleiter, etwa Kohle[2]), einschieben. So wird z. B., indem man zwischen Kupfer und Quecksilber eine Platin-Hilfsphase einschaltet, der Übergang der Kupferionen nach dem Quecksilber und der Quecksilberionen nach dem Kupfer gehemmt[3]):



Sollen die Elektronen nicht potentialbestimmend wirken, soll ihr Übergang also gehindert werden, so macht man oft Gebrauch von erfahrungsgemäß auftretenden Hemmungen anderer, teilweise noch unbekannter Art. So bestehen thermodynamisch, wie bereits oben (S. 15) erwähnt wurde, besonders bei den praktisch wichtigen wässerigen Lösungen, oft Elektronenübergangsmöglichkeiten, die zu irreversibler Wasserstoff- oder auch Sauerstoffentwicklung führen würden. Als Beispiele lassen sich zahlreiche wichtige Metallelektroden Metall/wässerige Lösung anführen, wo der Metallionenübergang nicht mehr in einer oder beiden Stromrichtungen ungehemmt maßgebend für das $\Delta\varphi$ sein könnte, wenn nicht der Übergang der nichtpotentialbestimmenden Elektronen nach $H^+ + \ominus \rightarrow {}^1/_2 H_2$ gehemmt wäre. Man pflegt diese nichtthermodynamische Hemmung als „Überspannung" des Wasserstoffes (näheres auf S. 19) zu bezeichnen. Entsprechend besteht in gewissen anderen elektrochemischen Mehrphasensystemen eine Überspannung des Sauerstoffes.

Einen Überblick über diese Hemmungen kann man sich verschaffen, wenn man die Potentialverhältnisse an Metall-

[1]) Rein formal läßt sich auch die örtliche Trennung des Zinkmetalls vom Elektrolyten im Chromsäuretauchelement bei Nichtbenutzung des Elements als eine hier künstlich herbeigeführte „Hemmung" der irreversiblen, die Lebensdauer des Elements herabsetzenden Auflösung des Zinks durch die saure Lösung auffassen. Man kann auch, wie es beim MEIDINGER-Element praktisch geschieht, eine die Diffusion der hier reaktionsfähigen Kupferionen hindernde Stromentnahme als „Hemmung" ausnutzen (Verwendung des Elements für Telegraphiezwecke mit Ruhestrom). [2]) Siehe Abschnitt F, Galvanische Elemente (Fig. 7). [3]) Durch Pt^+ usw. soll die Ladung, nicht die Wertigkeit angedeutet sein.

elektroden entsprechend Fig. 4 in einer Form darstellt, die das Wesentliche einer im Gang befindlichen Arbeit[1]) über mehrfache Elektroden enthält.

Auf der Abszisse sind die elektromotorischen Grundkräfte[2]) (Normalpotentiale) E_0 der wichtigsten metallischen Zweiphasensysteme, geschaltet gegen die Normalwasserstoffelektrode, aufgetragen, auf der Ordinate die Logarithmen der Aktivität der potentialbestimmenden Ionen. Die Punkte auf den schrägen, vom E_0-Wert der Abszisse aus je nach Wertigkeit des Metalls mit entsprechender Neigung gezogenen Linien geben schematisch (ohne Berücksichtigung von Nebenreaktionen) die Abhängigkeit der EMK-Werte von der Aktivität der Metallionen in der Lösung an. Wo die Definiertheit[3]) der Ionenkonzentrationen aufhört, sind die Linien gestrichelt gezeichnet.

Außerdem kann man aus der Zeichnung die EMK-Werte von Ketten entnehmen, bei denen eine Wasserstoff- bzw. Sauerstoffelektrode verschiedenen Druckes in Lösungen verschiedenen p_H-Wertes gegen die Normalwasserstoffelektrode geschaltet ist. Die Darstellung der Druckabhängigkeit geschieht durch entsprechend geneigte, kennzeichnende Linien; Druckachse in logarithmischer Darstellung ist ebenfalls die Ordinate. Die Abhängigkeit der EMK von der Konzentration der H^+- bzw. OH^--Ionen (p_H-Wert) wird durch die seitliche Verschiebung der Druckkennlinien dargestellt. Gezeichnet sind jeweils die drei Linien für $p_H=0$, $p_H=7$ und $p_H=14$.

Nach dem II. Hauptsatz bedeuten gleiche, in der Fig. 4 über dem gleichen Abszissenwert liegende EMK-Werte der Me/Me^+-Elektroden und der H_2/H^+- bzw. O_2/H^+-Elektroden zugleich, daß diese EMK-Drucklinien auch angeben, welcher theoretische Wasserstoff- bzw. Sauerstoffdruck an einer bestimmten Me/Me^+-Elektrode selbst (von gegebener Metallionenaktivität) herrschen würde, wenn hier einerseits das Galvanipotential durch die Metallionenaktivität eindeutig vorgegeben und andererseits der Gasdruck gemäß dem herrschenden p_H im elektrochemischen Gleichgewicht eingestellt wäre.

Für den vorliegenden Zweck kann also aus einer solchen Darstellung entnommen werden, ob an einer vorgegebenen Me/Me^+-

[1]) Erscheint Anfang 1938. [2]) Lange, E. und Nagel, K., Z. Elektrochem. **42** (1936) 63/64. [3]) Lange, E. und Nagel, K., Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 323.

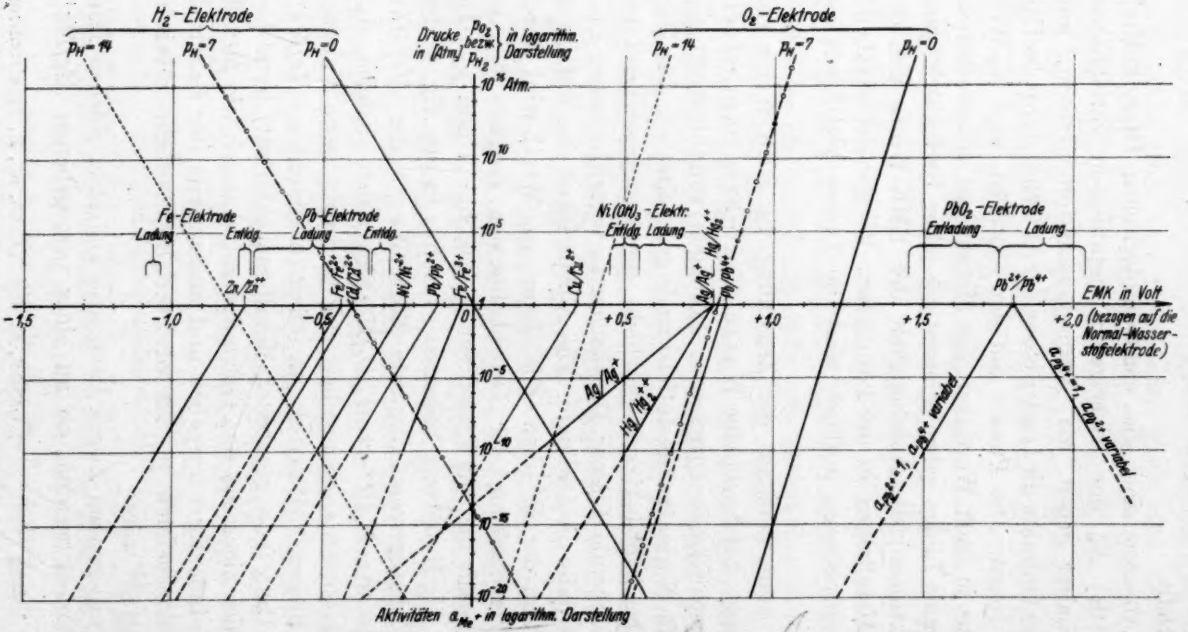


Fig. 4. Thermodynamisch geforderte Wasserstoff- bzw. Sauerstoffdrucke an einigen Metallelektroden, aufgefaßt als mehrfache Elektroden. (Die EMK-Werte der Einzelelektroden des Blei- bzw. Nickelsammlers, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, im Verlaufe der Ladung und Entladung wurden entnommen aus: FOERSTER, F., Elektrochemie wässeriger Lösungen. 3. Aufl. Leipzig 1922. S. 250 bzw. 269. Die E_0-Werte für die Metallelektroden aus: LEWIS, G. N. und RANDALL, M., Thermodynamik, Wien 1927, übersetzt von O. REDLICH, S. 380ff. und aus: EUCKEN, A. Grundriß der physikalischen Chemie. Leipzig 1934. S. 552 und 559.)

Elektrode ein verschwindender, endlicher oder mehr, gegebenenfalls viel mehr als eine Atmosphäre betragender Wasserstoff- bzw. Sauerstoffdruck im Gleichgewicht bestehen würde. Im ersten Falle würde dies eine thermodynamisch nur einfache Metallelektrode, im zweiten Falle eine thermodynamisch bedingte mehrfache Elektrode, im dritten Falle thermodynamisch bedingte, irreversible Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung bedeuten.

Wenn an diesen Elektroden unter den Versuchsbedingungen des dritten Falles eine merkliche Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung thermodynamisch gefordert wird, aber tatsächlich nicht beobachtbar ist, so bedeutet dies eine Nichteinstellung des elektrochemischen Gleichgewichtes hinsichtlich des Wasserstoffes bzw. des Sauerstoffes.

Bei thermodynamisch gefordertem, aber sich praktisch nicht einstellendem Wasserstoffüberdruck, kann man unter diesen Umständen die Differenz zwischen dem herrschenden Galvanipotential und dem Galvanipotential an einer reversiblen Wasserstoffelektrode gleichen p_H-Wertes mit dem Wasserstoffdruck $p_{H_2} = 1$ Atm. als „Fehlspannung" definieren. Im Grenzfalle, wenn durch Veränderung der Metallionenaktivität oder durch Anlegen einer entsprechenden Spannung (Polarisieren) das Galvanipotential genügend weit verschoben wird, kommt es bei jeder Elektrode doch zu merklicher Wasserstoffentwicklung, die durch Strommessung oder Bläschenbildung feststellbar ist. Dieser Grenzwert der Fehlspannung, bei dem gerade Wasserstoffentwicklung auftritt, ist erfahrungsgemäß für jede Elektrode weitgehend kennzeichnend und wird mit „Mindestüberspannung" des Wasserstoffes bezeichnet. Man pflegt zu sagen, die Elektrode „hat eine" oder an ihr „herrscht eine" Mindestüberspannung, unabhängig davon, welches Galvanipotential bzw. welche Fehlspannung im Versuch gerade vorliegt. Mit steigender Stromdichte verschiebt sich bekanntlich die tatsächliche Überspannung nach negativen Werten (Tafelsche Gleichung)[1]).

Bei thermodynamisch gefordertem Sauerstoffüberdruck gibt es entsprechend eine Fehl- bzw. eine Mindestüberspannung für Sauerstoff. Im einzelnen wird auf diese Hemmungserscheinungen erst bei der Besprechung des Bleisammlers (Abschnitt G II, S. 38) eingegangen werden.

[1]) Siehe z. B. bei: Baars, E., Handbuch der Physik, Bd. XIII, 1928. S. 564ff. Sitzungsber. Ges. Naturwiss. Marburg 63 (1928) 213.

II. Abweichungen von der Reversibilität bei größeren Stromdichten und ihre Herabsetzung bzw. Beseitigung.

Wenn durch Anwendung der oben näher erläuterten Hilfsmittel im Ruhezustand und bei verschwindend kleinen Stromdichten Abweichungen von den Grundvoraussetzungen nach Möglichkeit unterbunden werden, so ist das damit erreichte, fast ideale Verhalten der Ketten insbesondere von Wichtigkeit für die Lebensdauer von Elementen bzw. für die Aufrechterhaltung der Ladung von Sammlern. Darüber hinaus muß, bei Verwendung der Ketten als Energiequelle bzw. als Sammler, dafür gesorgt werden, daß diese möglichst idealen Verhältnisse auch bei den praktisch benötigten Stromstärken, also bei größeren Stromdichten erhalten bleiben. Es müssen also auch bei größeren Strom-Stoffumsätzen Irreversibilitäten, d. h. vor allem Störungen der bestehenden reversiblen Gleichgewichte nach Möglichkeit vermieden werden.

Um eine Kette bei größeren Stromdichten mit möglichst gutem Wirkungsgrad entladen bzw. laden zu können, ist zunächst die gute Erfüllung der Voraussetzung I (gute Leitfähigkeit) von besonderer Bedeutung, indem durch den geringen inneren Widerstand die Verluste in Form von Joulescher Wärme weitgehend herabgesetzt werden.

Um die elektrochemischen Gleichgewichte an den Phasengrenzen auch bei Stromfluß aufrechtzuerhalten, werden Sättigungsgleichgewichte zwischen den oben (S. 15) begründeten gesättigten Lösungen und einer genügenden Menge Bodenkörper möglichst großer Oberfläche benutzt. Die praktische Verwirklichung dieses Hilfsmittels besteht z. B. in der Verwendung von pulverförmigen Bodenkörpern, im „Formieren" von Sammlerplatten und im Beimischen von „Sperrmitteln"[1]).

Als Folge der Strom-Stoffumsätze können in Mischphasen örtliche, endliche Konzentrationsänderungen eintreten[2]); diese führen jedenfalls zu einer Änderung des betreffenden Galvanipotentials und damit der EMK der Kette („Konzentrationspolarisation"). Außerdem wird es dann im allgemeinen zu einem die Arbeits-

---

[1]) Näheres in dem beim Blei- und Nickelsammler angeführten Schrifttum (Abschnitt G II und G III). [2]) Wenn es, wie beim Normalelement, auf genaues Konstanthalten der EMK ankommt, muß ein passend gewähltes Sättigungsgleichgewicht im ganzen Lösungsraum aufrechterhalten werden. Näheres siehe S. 31 beim Cadmiumnormalelement.

ausbeute merklich störenden irreversiblen Stoffumsatz kommen, indem sich die erwähnten, endlichen Konzentrationsänderungen durch Diffusion neutraler Stoffe in den Mischphasen auszugleichen suchen. Ein bekanntes Beispiel hierfür stellen die örtlichen Konzentrationsänderungen in den Poren der Sammlerplatten dar (siehe S. 47).

Außer dieser „Konzentrationspolarisation" können bekanntlich mit steigender Dichte des kathodischen oder anodischen Stromes weitere negative bzw. positive Änderungen des Galvanipotentials auftreten, die als „chemische" Polarisation bezeichnet werden. Offenbar hängen diese Änderungen mit den auf S. 13 und 14 erwähnten, beim Übergang auch der potentialbestimmenden Ionen anzunehmenden, hemmenden Potentialschwellen zusammen, die die Geschwindigkeit dieser „Reaktion" mit bestimmen und die sich mit steigender Stromdichte immer mehr bemerkbar machen.

Durch solche Verschiebungen des Galvanipotentials, die in besonders hohem Grade nach Verbrauch der oben erwähnten festen Bodenkörper auftreten können (vgl. den auf S. 48 beschriebenen Ladevorgang beim Bleisammler), kann es dann zur Auslösung qualitativ anderer Ionenübergänge und damit zu anderen elektroneutralen Strom-Stoffumsätzen kommen. Sind nun solche „anderen" in Betracht kommenden Ionenübergänge im Ruhezustand, etwa durch eine bestimmte Mindestüberspannung, gehemmt, dann kann die erwähnte Verschiebung des Galvanipotentials zur Erreichung der betreffenden Mindestüberspannung und damit z. B. zu irreversibler Wasserstoff- oder Sauerstoffentwicklung führen.

Derartige, durch Stromfluß entstehende Störungen lassen sich durch geeignete Wahl der Stoffsysteme, bei denen z. B. die Überspannung von der Fehlspannung genügend weit entfernt liegt, beheben.

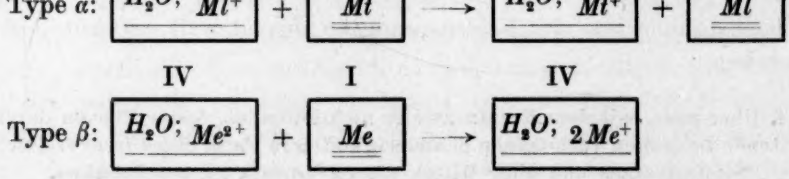
III. Über neue, mit dem Ersatz zweier nichtleitender, fester Phasen durch leitende Lösungen verbundene Schwierigkeiten in Form eines irreversiblen Stoffumsatzes und über Mittel, diesen Umsatz zu beschränken.

Um ideale, aus festen Phasen aufgebaute Ketten in eine praktisch brauchbare Form überzuführen, ist es im allgemeinen nötig, wie oben (S. 14) erläutert, zwei feste Phasen durch besser leitende, wässerige Lösungen zu ersetzen. Bei den in Fig. 3 dargestellten beiden Typen fester Ketten werden z. B. bei Type α die Phasen II

und III, bei Type β die Phasen II, III und II′ durch wässerige Lösungen ersetzt, da die betreffenden festen Metallverbindungen bei Zimmertemperatur im allgemeinen keine genügend guten Leiter sind. Es ergeben sich dann zwei Kettenarten, die in Fig. 5 schematisch dargestellt sind. Bei der Type β sind jetzt an der Phasengrenze IV/I′ die Elektronen über einen Redoxy-Mechanismus $\ominus + Me^{2+} \rightarrow Me^{+}$ potentialbestimmend.

Mit der oben (S. 15) erwähnten, durch die Lösungsmittelionen verursachten Gefährdung der Voraussetzung III und damit auch der Voraussetzung II ist nunmehr an den beiden neuen Phasengrenzen: Metall/Lösung zu rechnen. In einigen, praktisch wichtigen Fällen besteht allerdings an eben diesen beiden Phasengrenzen Abhilfsmöglichkeit gegen diese Gefahr, wie im besonderen im Abschnitt G am Beispiel der Wasserstoffüberspannung am negativen Pol des Blei- und Nickelsammlers und an der Sauerstoffüberspannung am positiven Pol dieser Sammler erläutert werden wird. Bei den galvanischen Elementen ist dieser günstige Umstand praktisch nur im Ruhezustand und bei Stromfluß in Entladerichtung gegeben.

Mit diesem Ersatz zweier fester Phasen durch wässerige Lösungen ist noch eine weitere Gefährdung der Reversibilität verbunden, indem es zu einem irreversiblen Stoffumsatz kommen kann, wenn Ml^{+} bzw. Me^{2+}-Ionen von Fig. 5 mit den zugehörigen Gegenionen durch die Lösungsphase hindurch an die Phasengrenze I/V bzw. I/IV diffundieren und dort nach folgenden Gleichungen mit dem Metall der Phase I irreversibel reagieren:

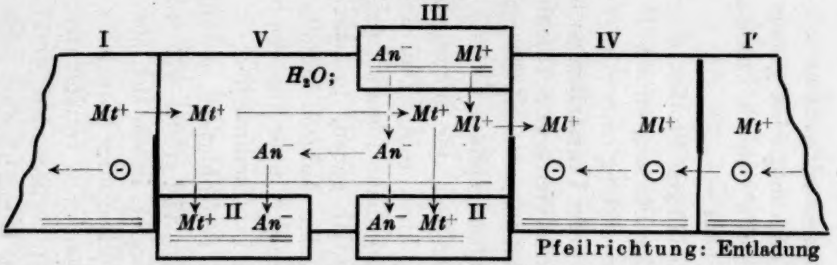


Diese Vorgänge entsprechen dem reversiblen Ablauf der Kettenreaktionen in der freiwilligen Richtung ($\mathfrak{R} < 0$) bei Stromlieferung. Da diese Reaktionen sich hier irreversibel abspielen, sind sie gleichbedeutend mit einer Abweichung von der Voraussetzung idealen Verhaltens und mit Verlust an reversibler Arbeitsfähigkeit.

Fig. 5. Schema „nahezu idealer" Ketten: die schlecht leitenden festen Phasen der idealen Bauschemata (Fig. 3) sind durch gut leitende

Fig. 5. Schema „nahezu idealer" Ketten: die schlecht leitenden festen Phasen der idealen Bauschemata (Fig. 3) sind durch gut leitende, wässerige, gesättigte Lösungen ersetzt.

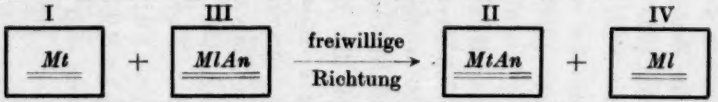
Kette Type α:



Die festen Phasen II und III sind durch gesättigte Lösungen mit Bodenkörper II bzw. III ersetzt. (Ohne Hilfselektrolyt, $MtAn$ genügend löslich.)

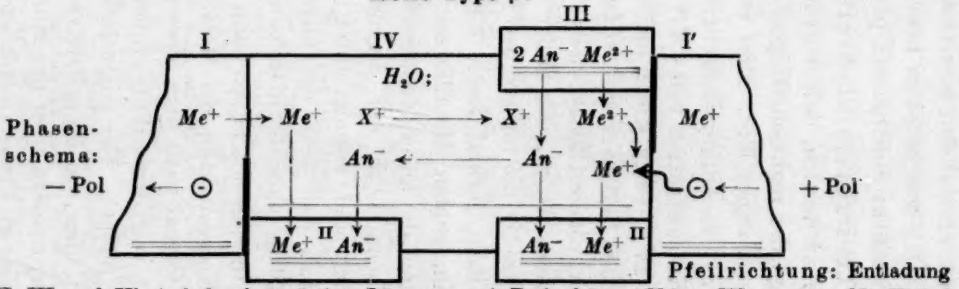
$$E \equiv {}_{I}\varphi - {}_{I'}\varphi = \Sigma\Delta\varphi = {}^{I}\Delta^{V}\varphi + {}^{V}\Delta^{IV}\varphi + {}^{IV}\Delta^{I'}\varphi = 1/F \cdot \mathfrak{R}.$$

Reaktionsschema: für 1 F, bei Stromentnahme



Reaktionsarbeit $\mathfrak{R} < 0$.

Kette Type β:



Die festen Phasen II, III und II' sind durch gesättigte Lösungen mit Bodenkörper II bzw. III ersetzt. (Mit Hilfselektrolyt XAn.)

$$E \equiv {}_{I}\varphi - {}_{I'}\varphi = \Sigma\Delta\varphi = {}^{I}\Delta^{IV}\varphi + {}^{IV}\Delta^{I'}\varphi = 1/F \cdot \mathfrak{R}.$$

Reaktionsschema: für 1 F, bei Stromentnahme

Reaktionsarbeit $\mathfrak{R} < 0$.

Eine vollkommene Verhinderung dieses irreversiblen Stoffumsatzes ist nicht möglich. Es stehen aber außer den bereits besprochenen weitere Mittel zur Verfügung, um diese neue Störung der Reversibilität weitgehend zu beschränken. Man muß versuchen, einmal den betreffenden Umsatz an den Phasengrenzen I/V bzw. I/IV möglichst zu hemmen, darüber hinaus aber den restlichen irreversiblen Stoffumsatz praktisch unwirksam zu machen.

Der irreversible Stoffumsatz kann dadurch wirksam herabgesetzt werden, daß man in der Zeiteinheit eine möglichst geringe Menge der reaktionsfähigen Ionen ${}_{V}Ml^{+}$ bzw. ${}_{IV}Me^{2+}$ an die Phase I herangelangen läßt. Dies ist der Fall, wenn man

a) die Anfangskonzentration des reaktionsfähigen Stoffes, d. h. die Konzentration von ${}_{V}Ml^{+}$ bzw. ${}_{IV}Me^{2+}$ an der Phasengrenze V/IV bzw. IV/I' sehr klein macht, z. B. durch Verwendung eines schwerlöslichen Bodenkörpers $MlAn$ bzw. $MeAn_2$ und unter Umständen noch durch größeren Zusatz eines löslichen Fremdelektrolyten (vgl. S. 15) mit gleichem Anion, der außer einer weiteren Löslichkeitsverminderung gleichzeitig die notwendige Leitfähigkeit der Lösungsphase liefert.

Rein formal kann hierbei die Konzentration der potentialbestimmenden Metallionen sogar undefiniert klein sein. Die Bedenken, die an anderer Stelle[1]) dagegen, daß so kleine Ionenkonzentrationen noch ein definiertes Galvanipotential geben, geäußert worden sind, können unter geeigneten Umständen dadurch hinfällig werden, daß man die folgenden Vorstellungen über die Ausbildung eines definierten Galvanipotentials heranzieht:

In manchen Fällen kann die Löslichkeit des Bodenkörpers, obwohl die Konzentration der Metallionen sehr klein ist, viel größer sein, als sich formal nach dem Massenwirkungsgesetz ergibt, indem sich etwa ein in verhältnismäßig großer Konzentration vorliegendes Komplexsalz bildet[2]). Der potentialbestimmende Mechanismus verläuft dann nicht über die in undefinierter Konzentration vorliegenden Metallionen, sondern über das Komplexsalz[3]), dessen Konzentration schon bei kleiner Fremdionenkonzentration groß sein kann.

[1]) Lange, E. und Nagel, K., Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 321. [2]) Hier sind vor allem die Arbeiten von A. Pinkus über die Löslichkeit des Silberchlorids in wässerigen Lösungen von Salzsäure und Alkalichloriden zu nennen: Pinkus, A. und Berkolaiko, N., J. Chim. physique **27** (1930) 364. Pinkus, A. und Haugen, M., Bull. Soc. Chim. Belgique **45** (1936) 693. Pinkus, A. und Timmermans, A. M., Bull. Soc. chim. Belgique **46** (1937) 46. [3]) Handbuchartikel S. 281.

Andererseits kann, wenn der Bodenkörper von möglichst großer Oberfläche in engster Berührung mit der Metallelektrode ist, die Einstellung eines definierten Galvanipotentials auch durch die Ausbildung einer Art monomolekularer Adsorptionsschicht bedingt sein. Bei Stromfluß kann diese durch unmittelbaren Ionenaustausch mit dem nahe benachbarten Bodenkörper aufrechterhalten werden. So sind z. B. die Potentialmessungen von ERDEY-GRÚZ[1]) am System Quecksilber/Alkalihalogenidlösungen offenbar im Sinne einer Adsorptionselektrode zweiter Art zu verstehen, obwohl hier praktisch kein Bodenkörper vorliegen dürfte.

Im Gegensatz zu den Ml^+- bzw. Me^{2+}-Ionen können die Mt^+- bzw. Me^+-Ionen der Typen α bzw. β in beliebig großer Konzentration den ganzen Raum der Lösungsphase bis zur metallischen Phase IV bzw. I′ hin erfüllen, ohne daß irreversible Vorgänge eintreten[2]).

b) Eine weitere Möglichkeit, die S. 22 näher bezeichnete unerwünschte, irreversible Reaktion an der Phasengrenze I/V bzw. I/IV zu hemmen, ist dadurch gegeben, daß man die Diffusion der Ml^+- bzw. Me^{2+}-Ionen nach dieser Phasengrenze z. B. durch Erhöhung der Viscosität der Lösung oder durch Vergrößerung des Diffusionsweges[2]) erschwert.

Ein irreversibler Stoffumsatz von der S. 22 geschilderten Art braucht sich nicht unbedingt als eine störende Beeinflussung der elektrochemischen Gleichgewichte und damit der $\Delta\varphi$-Werte an den Phasengrenzen bemerkbar zu machen. Es gibt Ketten, wo als Teilnehmer an der irreversiblen Reaktion nur solche festen Phasen entstehen bzw. verschwinden, die in der Kette bereits vorhanden sind, so daß die μ- und $\Delta\mu$-Werte, die $\Delta\varphi$-Werte und die gesamte EMK unbeeinflußt bleiben. Nur wird dann aus einem gegebenen Stoffumsatz insgesamt weniger elektrische Arbeit gewonnen.

Ein Beispiel hierfür bietet die Kette Type β (Fig. 5), bei der die irreversible Reaktion unter anderem in der Auflösung der festen Metallphase I und in der Bildung des Bodenkörpers $MeAn$ (Phase II) bestehen kann. Der irreversible Umsatz an der Phasengrenze I/IV führt hier zu den gleichen stofflichen Umsetzungen, wie sie bei reversiblem Stromfluß in Entladungsrichtung als Phasenendumsätze ε auftreten. Es besteht also bei der Kette Type β die Möglichkeit, die stoffliche

[1]) ERDEY-GRÚZ, T. und SZARVAS, P., Z. physik. Chem. (A) 177 (1936) 277. ERDEY-GRÚZ, T. und VÁZSONYI-ZILAHY, A., Z. physik. Chem. (A) 177 (1936) 292.
[2]) Dies ist z. B. beim *Cd*-Normalelement der Fall (vgl. hierzu S. 31).

Wirkung einer solchen irreversiblen Reaktion ganz oder zum Teil durch Stromfluß in der unfreiwilligen Richtung, also bei der Ladung, wieder rückgängig zu machen. Diese Eigenschaft ist wichtig für die Verwendung einer solchen Kette als elektrochemischer Sammler, bei dem sich dann derartige Störungen der Reversibilität nur als ein entsprechend höherer Energieverbrauch bei der Aufladung bemerkbar machen.

IV. Folgerungen für den Bau von praktischen Ketten.

Aus den vorausgehenden allgemeinen Betrachtungen geht hervor, daß der Bau einer vollkommen idealen Kette praktisch nicht möglich ist. Man muß stets irreversible Vorgänge in Kauf nehmen. Diese bei Ruhe und Stromfluß möglichst klein zu halten bzw. wieder aufzuheben, ist in praktisch ausreichendem Maße nur bei einer beschränkteren Zahl elektrochemischer Mehrphasensysteme möglich, als sie etwa zu Affinitätsmessungen zusammengestellt worden sind. Für bloße Affinitätsmessungen haben Ketten z. B. weder in bezug auf die „Lebensdauer" noch in bezug auf die Aufrechterhaltung der Reversibilität bei größeren Stromdichten höheren Anforderungen zu genügen. Die Auswahl und der Bau praktisch verwendbarer Ketten wird wesentlich dadurch beeinflußt, daß an die Ketten je nach Verwendungszweck ganz bestimmte praktische Anforderungen gestellt werden. Diesen Anforderungen sind die jeweiligen Maßregeln anzupassen, durch die man, in Erfüllung der allgemeinen Voraussetzungen, die Wirkung irreversibler Vorgänge auf ein Mindestmaß zu beschränken versucht. Im folgenden soll nun unter Benutzung der elektrochemischen Schemata und unter Verwertung der allgemeinen Gesichtspunkte an einer Reihe wichtiger Beispiele praktisch verwendeter, fast idealer Ketten gezeigt werden, wie es zustande kommt, daß die jeweiligen elektrochemischen Mehrphasensysteme besonders geeignet sind, als Spannungsnormale oder als Quelle oder als Sammler elektrischer Energie zu dienen.

Jede der zu untersuchenden Ketten ist dementsprechend hinsichtlich der Erfüllung der drei grundlegenden Voraussetzungen I, II und III (S. 12) zu prüfen, und zwar sowohl im Ruhezustand als auch bei Stromfluß. Dabei läßt sich feststellen, in welcher Form jeweils irreversible Stoffumsätze auftreten können und welche Mittel zur Verfügung stehen, um diese Störungen zu vermindern bzw. zu beseitigen.

E. Besondere Anforderungen an Normalelemente und das elektrochemische Schema des Cadmium-Normalelements.

I. Besondere Anforderungen an Normalelemente.

Ein Normalelement soll eine leicht reproduzierbare, genau definierte elektromotorische Kraft liefern. Außerdem werden besonders hohe Anforderungen an eine gute Konstanz der EMK in Ruhe, auch über größere Zeiträume, und bei geringem Stromfluß, wie er für Meßzwecke praktisch allein in Betracht kommt, gestellt. Die Möglichkeiten, Störungen bei kleinen Stromdichten zu vermeiden, müssen also beim Bau eines Normalelementes besonders gut beachtet werden. Dagegen wäre es unwesentlich, wenn etwa bei Strömen größerer Dichte Abweichungen auftreten, da diese praktisch nicht entnommen werden. Erwünscht ist außerdem ein möglichst kleiner Temperaturkoeffizient der EMK.

Von geringerer Bedeutung für die Verwendung einer Kette als Normalelement sind Größe der EMK[1]), stofflich-energetische Umkehrbarkeit bei größerem Stoffumsatz, ein kleiner innerer Widerstand und Billigkeit der zum Aufbau verwendeten Stoffe.

II. Das elektrochemische Schema des Cadmium-Normalelements[2]).

Inwiefern das Cadmium-Normalelement im Rahmen der allgemeinen Voraussetzungen den besonderen Anforderungen entspricht, die an ein Normalelement zu stellen sind, geht aus dem elektrochemischen Schema dieser Kette (Fig. 6) hervor:

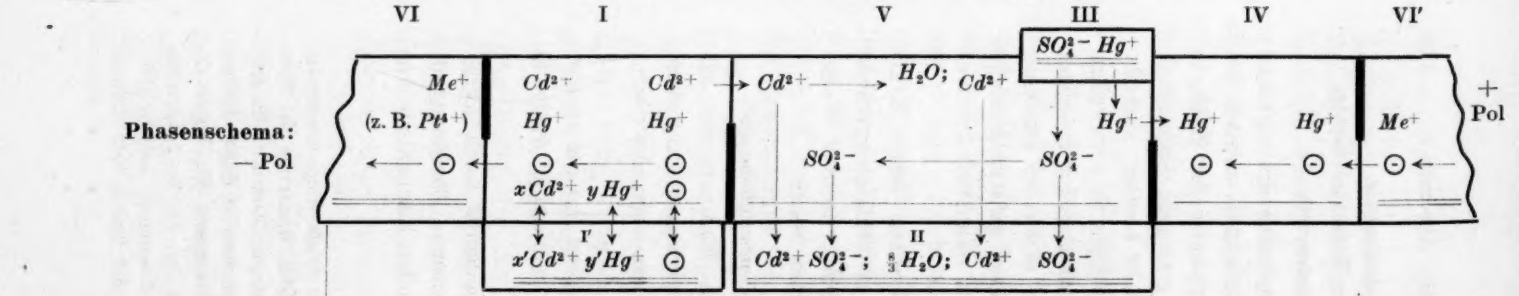
Das Cadmium-Normalelement läßt sich ableiten aus der idealen Kette Type α (Fig. 1, 3α, 5α). Dem Ion Mt^+ entspricht hier das Cd^{2+}-Ion, dem Ion Ml^+ das Hg^+-Ion.

Der Voraussetzung I, betreffend ausreichende Leitfähigkeit, genügen die verwendeten Phasen ohne weiteres. Insbesondere ist ein Hilfselektrolyt infolge der genügend großen Löslichkeit von $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ nicht erforderlich.

---

[1]) Für die Kompensation von kleinen Spannungen ist es allerdings erwünscht, eine Normalspannungsquelle mit einer wesentlich kleineren Spannung als etwa 1 Volt, wie sie die gebräuchlichen Normalelemente aufweisen, zu benutzen. Es sind auch verschiedentlich Versuche zum Bau einer mit entsprechenden Eigenschaften ausgestatteten Kette unternommen worden. Vgl. hierzu: Gremmer, W., Physik. Z. 37 (1936) 697. [2]) Nähere technische Einzelheiten z. B. bei: Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen. Leipzig 1931. S. 539ff. Zusammenfassende Darstellung von Theorie und Praxis der Normalelemente bei: Jaeger, W., Normalelemente. Halle 1902.

Fig. 6. Elektrochemisches Schema des Cadmium-Normalelements.
Der Einfachheit halber wurde Hg^+ statt Hg_2^{2+} und $CdSO_4$ statt $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$ geschrieben.



Chemische Potentiale μ: Kationen:	$_{VI}\mu_{Me^+}$	$\left\{ {}_{I}\mu_{Cd^{2+}} \atop {}_{I}\mu_{Hg^+} \right.$	$_{V}\mu_{Cd^{2+}}$	$_{V}\mu_{Hg^+}$	$_{IV}\mu_{Hg^+}$	$_{VI}\mu_{Me^+}$
Anionen:	$_{VI}\mu_{\ominus}$	$_{I}\mu_{\ominus}$	$_{V}\mu_{SO_4^{2-}}$		$_{IV}\mu_{\ominus}$	$_{VI}\mu_{\ominus}$
Neutraler Stoff:	$_{VI}\mu_{Me}$	$\left\{ {}_{I}\mu_{Hg} = {}_{I'}\mu_{Hg} \atop {}_{I}\mu_{Cd} = {}_{I'}\mu_{Cd} \right.$	$\left\{ {}_{II}\mu_{CdSO_4} \right.$	$_{III'}\mu_{Hg_2SO_4}$	$_{IV}\mu_{Hg}$	$_{VI}\mu_{Me}$
Elektrische Potentiale: Oberfl.-Pot. χ:	$_{VI}\chi$	$_{I}\chi$	$_{V}\chi$		$_{IV}\chi$	$_{VI}\chi$
Äußere Pot. ψ:	$_{VI}\psi$	$_{I}\psi$	$_{V}\psi$		$_{IV}\psi$	$_{VI'}\psi$
Innere Pot. φ:	$_{VI}\varphi$	$_{I}\varphi$	$_{V}\varphi$		$_{IV}\varphi$	$_{VI'}\varphi$
Austrittsarbeiten α: Kationen:	$_{VI}\alpha_{Me^+}$	$\left\{ {}_{I}\alpha_{Cd^{2+}} \atop {}_{I}\alpha_{Hg^+} \right.$	$_{V}\alpha_{Cd^{2+}}$	$_{V}\alpha_{Hg^+}$	$_{IV}\alpha_{Hg^+}$	$_{VI}\alpha_{Me^+}$
Anionen:	$_{VI}\alpha_{\ominus}$	$_{I}\alpha_{\ominus}$	$_{V}\alpha_{SO_4^{2-}}$		$_{IV}\alpha_{\ominus}$	$_{VI}\alpha_{\ominus}$
Elektrochemische Potentiale η: Kationen:	$_{VI}\eta_{Me^+}$	$\left\{ {}_{I}\eta_{Cd^{2+}} \atop {}_{I}\eta_{Hg^+} \right.$	$_{V}\eta_{Cd^{2+}}$	$_{V}\eta_{Hg^+}$	$_{IV}\eta_{Hg^+}$	$_{VI}\eta_{Me^+}$
Anionen:	$_{VI}\eta_{\ominus}$	$_{I}\eta_{\ominus}$	$_{V}\eta_{SO_4^{2-}}$		$_{IV}\eta_{\ominus}$	$_{VI}\eta_{\ominus}$
Elektr. Pot.-Differenzen: Volta-Potentiale $\Delta\psi$:	$\frac{{}^{VI}\Delta^{I}\psi}{{}_{VI}\alpha_{\ominus} - {}_{I}\alpha_{\ominus}}{F}$	$\frac{{}^{I}\Delta^{V}\psi}{{}_{V}\alpha_{Cd^{2+}} - {}_{I}\alpha_{Cd^{2+}}}{2F}$		$\frac{{}^{V}\Delta^{IV}\psi}{{}_{IV}\alpha_{Hg^+} - {}_{V}\alpha_{Hg^+}}{F}$	$\frac{{}^{IV}\Delta^{VI'}\psi}{{}_{IV}\alpha_{\ominus} - {}_{VI}\alpha_{\ominus}}{F}$	
Galvani-Potentiale $\Delta\varphi$:	$\frac{{}^{VI}\Delta^{I}\varphi}{{}_{VI}\mu_{\ominus} - {}_{I}\mu_{\ominus}}{F}$	$\frac{{}^{I}\Delta^{V}\varphi}{{}_{V}\mu_{Cd^{2+}} - {}_{I}\mu_{Cd^{2+}}}{2F}$		$\frac{{}^{V}\Delta^{IV}\varphi}{{}_{IV}\mu_{Hg^+} - {}_{V}\mu_{Hg^+}}{F}$	$\frac{{}^{IV}\Delta^{VI'}\varphi}{{}_{IV}\mu_{\ominus} - {}_{VI}\mu_{\ominus}}{F}$	

Galvani-Potentiale $\Delta\varphi$:	$\overbrace{\frac{{}_{VI}\mu_{\ominus} - {}_{I}\mu_{\ominus}}{F}}^{\Delta\varphi}$	$\overbrace{\frac{{}_{V}\mu_{Cd^{2+}} - {}_{I}\mu_{Cd^{2+}}}{2F}}^{\Delta\varphi}$		$\overbrace{\frac{{}_{IV}\mu_{Hg^{+}} - {}_{V}\mu_{Hg^{+}}}{F}}^{\Delta\varphi}$	$\overbrace{\frac{{}_{IV}\mu_{\ominus} - {}_{VI}\mu_{\ominus}}{F}}^{\Delta\varphi}$

Elektromotorische Kraft E: $E \equiv {}_{VI}\psi - {}_{VI'}\psi = \sum\Delta\psi$ $E \equiv {}_{VI}\varphi - {}_{VI'}\varphi = \sum\Delta\varphi$		$= \begin{cases} \frac{1}{F}\sum\frac{\Delta\mu_{Ion}}{z_{Ion}} \\ \frac{1}{F}\cdot[\underbrace{-{}_{I}\mu_{\ominus} - \frac{1}{2}{}_{I}\mu_{Cd^{2+}}}_{-\frac{1}{2}{}_{V}\mu_{SO_4^{2-}}} + {}_{V}\mu_{Hg^{+}} + \underbrace{\frac{1}{2}{}_{V}\mu_{Cd^{2+}}}_{+\frac{1}{2}{}_{V}\mu_{SO_4^{2-}}} + {}_{IV}\mu_{Hg^{+}} + {}_{IV}\mu_{\ominus}] \\ \frac{1}{F}\cdot[-\frac{1}{2}{}_{I}\mu_{Cd} - \frac{1}{2}{}_{III}\mu_{Hg_2SO_4} + \frac{1}{2}{}_{II}\mu_{CdSO_4} + \underbrace{{}_{IV}\mu_{Hg}}] \end{cases}$		

		Stromfluß-Stoffumsatz-Schema: (reversibel, für nachstehende n- und m-Werte) Richtung des positiven Stromes: ⟶			
Beweglichkeitsanteile n: Kationen: Anionen:	${}_{VI}n_{Me^{+}} = 0$ ${}_{VI}n_{\ominus} = 1$	${}_{I}n_{Cd^{2+}} = 0$ ${}_{I}n_{Hg^{+}} = 0$ ${}_{I}n_{\ominus} = 1$	${}_{V}n_{Cd^{2+}}$ ${}_{V}n_{SO_4^{2-}}$	${}_{IV}n_{Hg^{+}} = 0$ ${}_{IV}n_{\ominus} = 1$	${}_{VI}n_{Me^{+}} = 0$ ${}_{VI}n_{\ominus} = 1$
Durchtrittsanteile m: Potentialbest. Ionen: Nicht-potentialbest. Ionen:	${}_{VI,I}m_{\ominus} = 1$ Für Me^{+}, Hg^{+}, Cd^{2+}: ${}_{VI,I}m = 0$	${}_{I,V}m_{Cd^{2+}} = 1$ Für Hg^{+}, ⊖, SO_4^{2-}: ${}_{I,V}m = 0$		${}_{V,IV}m_{Hg^{+}} = 1$ Für SO_4^{2-}, ⊖, Cd^{2+}: ${}_{V,IV}m = 0$	${}_{IV,VI}m_{\ominus} = 1$ Für Hg^{+}, Me^{+}: ${}_{IV,VI}m = 0$
Phasenendumsätze ε in Äquivalenten für 1 F:	${}_{VI}\varepsilon_{1Me} = 0$	${}_{I}\varepsilon_{2Cd} = 0$ ${}_{I}\varepsilon_{2Hg} = 0$ ${}_{I+I'}\varepsilon_{1Cd} = -1$ ${}_{I+I'}\varepsilon_{1Hg} = 0$	${}_{II}\varepsilon_{2CdSO_4} = 1 - {}_{V}n_{Cd^{2+}}$	${}_{II}\varepsilon_{1CdSO_4} = {}_{V}n_{Cd^{2+}}$ ${}_{III}\varepsilon_{1Hg_2SO_4} = -1$ ${}_{IV}\varepsilon_{2Hg} = +1$	${}_{IV}\varepsilon_{1Hg} = 0$ ${}_{VI}\varepsilon_{2Me} = 0$
Phasenraumumsätze ϱ in Äquivalenten für 1 F:	${}_{VI}\varrho_{Me} = 0$	${}_{I+I'}\varrho_{Cd} = -1$ ${}_{I+I'}\varrho_{Hg} = 0$	${}_{II}\varrho_{CdSO_4} = +1$ ${}_{III}\varrho_{Hg_2SO_4} = -1$	${}_{IV}\varrho_{Hg} = +1$	
Gesamtstoffumsatz für 1 F:	$-(\frac{1}{2}{}_{I}Cd + \frac{1}{2}{}_{III}Hg_2SO_4) + (\frac{1}{2}{}_{II}CdSO_4 + {}_{IV}Hg)$				

Reaktionsschema:

I + I'	III		II		IV
$\frac{1}{2}Cd$	$\frac{1}{2}Hg_2SO_4$	⟶	$\frac{1}{2}CdSO_4$	+	Hg

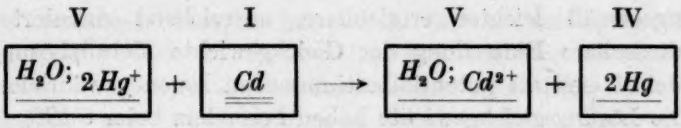
Auch die Voraussetzungen II und III (ungehemmter Übergang der potentialbestimmenden Ionen bei vollkommener Hemmung der nichtpotentialbestimmenden Ionen, letzteres wiederum durch die verstärkt gezeichnete Phasengrenze angedeutet) sind bei den hier vorhandenen Zweiphasensystemen erfüllt, ohne daß man in wesentlichem Umfange besondere, günstige Umstände in Form von Wasserstoff- und Sauerstoffüberspannung auszunutzen braucht.

Im besonderen herrscht in der verwendeten neutralen Lösung an der *Cd*-Elektrode ein Galvanipotential, bei dem, wie Fig. 4 zeigt, die Elektronen noch nicht in merklichem Umfange nach $\ominus + H^+ \rightarrow {}^1/_2 H_2$ unter Wasserstoffentwicklung reagieren können. Es ist daher im stromlosen Zustande (und bei Stromentnahme), auch wenn keine Überspannung des Wasserstoffes vorhanden wäre, die Voraussetzung III, betreffend Nichtübergangsfähigkeit der nichtpotentialbestimmenden Ionen, erfüllt. Dagegen macht sich bei etwaigem geringen Stromfluß im Ladesinne eine gewisse, auch hier vorhandene, wahrscheinlich durch die Amalgamierung begünstigte Wasserstoffüberspannung in der Weise günstig bemerkbar, daß nur die potentialbestimmenden Metallionen Cd^{2+} übertreten können, also keine Wasserstoffentwicklung eintritt. Wahrscheinlich dürfte der Vorteil des Cadmium-Normalelementes gegenüber dem früher verwendeten Zinkelement (Clark), abgesehen vom kleineren Temperaturkoeffizienten der EMK des Cadmiumelementes, auf dieser an der *Cd*-Elektrode gegenüber der *Zn*-Elektrode verminderten Gefahr einer Wasserstoffentwicklung beruhen.

Dagegen kann an der *Hg*-Elektrode das dort herrschende Galvanipotential in neutraler Lösung schon rein thermodynamisch nach Fig. 4 noch nicht zu einem merklichen Elektronenübergang und zu Sauerstoffentwicklung nach $OH^- \rightarrow {}^1/_2 H_2O + {}^1/_4 O_2 + \ominus$ führen, so daß auch ohne Sauerstoffüberspannung Reversibilität besteht.

Das zur Stromableitung dienende Hilfsmetall VI (vgl. S. 16) ist so zu wählen, daß der Übergang von Hg^+ und Cd^{2+}-Ionen in die Phase VI gesperrt ist. Praktisch wird hierzu Platin verwendet.

Der S. 22 erwähnte, durch Diffusion reaktionsfähiger Ionen verursachte irreversible Stoffumsatz kann beim Cadmium-Normalelement dadurch zustande kommen, daß Hg^+-Ionen von der Phasengrenze IV/V durch V nach der Phasengrenze V/I diffundieren und dort nach



irreversibel reagieren. Die Hemmung dieses Umsatzes erfolgt dadurch, daß man ein schwer lösliches Quecksilbersalz (Hg_2SO_4) verwendet und dadurch[1]) die Anfangskonzentration der Hg^+-Ionen an der Phasengrenze IV/V sehr klein macht. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, den Diffusionsquerschnitt zu verkleinern oder den Diffusionsweg zu vergrößern, indem man den Normalelementen eine entsprechende äußere Form gibt. Die dadurch verursachte Erhöhung des inneren Widerstandes spielt für die praktische Verwendung der Normalelemente keine Rolle.

Damit der trotzdem noch verbleibende, unvermeidliche Rest des irreversiblen Stoffumsatzes sich nicht in einer Verschiebung der elektrochemischen Gleichgewichte und damit der EMK bemerkbar macht, werden die oben angegebenen Stoffumsätze an den Enden der Lösungsphase V bzw. in den Amalgamphasen I und I′ durch die Lösungsgleichgewichte mit Hg_2SO_4 (Phase III) bzw. $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ (Phase II) als festen Bodenkörpern bzw. durch das Verteilungsgleichgewicht zwischen den beiden Amalgamphasen[2]) I und I′ aufgefangen.

Ein weiterer irreversibler Diffusionsvorgang könnte sich als Folge der bei Stromfluß auftretenden Phasenendumsätze ε und der dadurch verursachten Konzentrationsänderungen an den Enden der Lösungsphase einstellen. Zugleich könnte dadurch die für Normalelemente besonders störende zusätzliche Gefahr einer Änderung der EMK auftreten. Als Hilfsmittel zur Vermeidung solcher Konzentrationsänderungen dient im Falle des Cadmium-Normalelements, abgesehen von den erwähnten Sättigungsgleichgewichten an den Phasenenden, die Anfüllung des gesamten Lösungsraumes mit einer ausreichenden Menge von festem $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ als Bodenkörper. Wo dieser Bodenkörper fehlt, können zwecks Aufrechterhaltung der gleichen EMK nur geringe Strommengen entnommen werden (Weston-Element).

Durch Benutzung von *Hg*- bzw. *Cd*-Amalgam an Stelle von festen Metallen ist auch eine bei weichen oder flüssigen Metallen er-

[1]) Unterstützt durch die hohe $CdSO_4$-Konzentration (S. 24). [2]) Näheres über dieses Gleichgewicht kann aus dem Zustandsdiagramm $Cd - Hg$ entnommen werden. Siehe z. B. bei: Gremmer, W., a. a. O.

fahrungsgemäß leichter erreichbare, ausreichend definierte und reproduzierbare Einstellung der Gleichgewichte Metall/Lösung mit den Metallionen als potentialbestimmenden Ionen gewährleistet.

Die Lösungsgleichgewichte haben besonders beim $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ (im Gegensatz zum $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$) den erwünschten kleinen Temperaturkoeffizienten.

F. Besondere Anforderungen an galvanische Elemente und die elektrochemischen Schemata der wichtigsten galvanischen Elemente.

I. Besondere Anforderungen an galvanische Elemente.

Die besonderen Anforderungen, denen ein galvanisches Element genügen muß, sind: möglichst große EMK und Kapazität je 1 Kilogramm Gewicht, möglichst kleiner innerer Widerstand und Aufbau aus möglichst wohlfeilen Stoffen. Die Voraussetzungen bezüglich Reversibilität müssen so weit erfüllt sein, daß die Lebensdauer möglichst groß ist und größere Stromstärken entnommen werden können. Die Anforderungen an die Umkehrbarkeit sind aber nicht so hoch wie bei der Benutzung von Ketten als Normalelement oder als elektrochemischer Sammler.

Wenn beispielsweise bei vielen Elektroden eine Wasserstoff- oder Sauerstoffüberspannung herrscht, welche erst die Einstellung des gewünschten elektrochemischen Gleichgewichtes ermöglicht, so braucht, bei der Verwendung der Elektroden in galvanischen Elementen, die Hemmung der Gasentwicklung nur bei Stromlosigkeit und bei Stromentnahme zu bestehen. Es können also auch z. B. Metallelektroden verwendet werden, bei denen die Wasserstoffüberspannung nicht mehr ausreicht, um bei größerem äußeren Stromaufwand (nach S. 21) eine kathodische Wasserstoffentwicklung zu unterbinden. Hier liegt ein Hauptgrund dafür, daß die praktischen galvanischen Elemente nicht mit merklichem Erfolg zugleich als elektrochemische Sammler verwendet werden können.

Von wesentlicher Bedeutung für eine etwaige Verwendung einer Elektrode in elektrochemischen Sammlern ist auch die Form, in der die Strom-Stoffumsätze ε abgeschieden werden. So treten z. B. bei der Zinkelektrode[1]) dadurch Störungen ein, daß das metallische Zink sich beim Versuch einer Aufladung am unteren Teil der Elek-

[1]) Näheres z. B. bei: Foerster, F., Elektrochemie wässeriger Lösungen, Leipzig 1922, S. 242, und bei Lucas, L., Die Akkumulatoren und galvanischen Elemente. Leipzig 1925. S. 81. Siehe auch S. 37, Anm. 2; S. 53, Anm. 1.

trode abscheidet, dagegen bei der Entladung am oberen Teil in Lösung geht. Auch aus diesem Grunde hat sich der zeitweise sogar technisch verwendete Kupfer-Zinksammler praktisch nicht durchgesetzt.

Genaue Konstanz der EMK und kleiner Temperaturkoeffizient spielen für galvanische Elemente keine wesentliche Rolle.

II. Die elektrochemischen Schemata wichtiger galvanischer Elemente[1]).

Bei diesen verminderten Anforderungen an Reversibilität gibt es verhältnismäßig viele Ketten, die in praktisch ausreichender Weise gestatten, die chemische Energie einer Stoffumwandlung als elektrische Energie zu gewinnen. Wie im einzelnen einige der wichtigsten, als galvanische Elemente verwendeten bzw. vorgeschlagenen Ketten aufgebaut sind, zeigt der schematische Überblick der Fig. 7. Man kann dabei drei verschiedene Aufbautypen unterscheiden, deren nähere Kennzeichnung aus der Figur ohne weiteres hervorgeht. Die erste Aufbauart entspricht der idealen Kette Type a (Fig. 1, $3a$, $5a$).

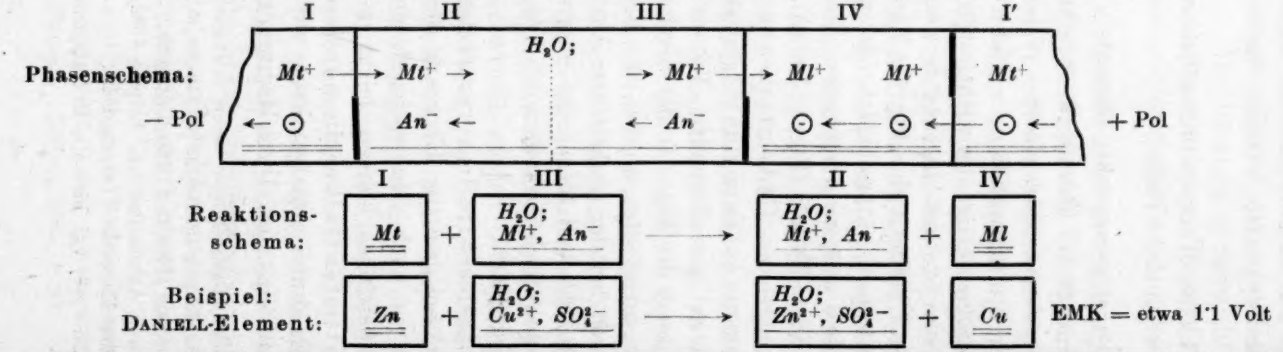
Trotz der verminderten Anforderungen an Umkehrbarkeit ist auch beim Bau solcher galvanischer Elemente auf immerhin möglichst weitgehende Erfüllung der allgemeinen grundlegenden Voraussetzungen (siehe S. 12) zu achten, wie es in der Fig. 7 in der bereits mehrfach benutzten symbolischen Form angedeutet worden ist. Bis zu welchem Grade diese Voraussetzungen bei der praktischen Ausführung der Ketten tatsächlich erfüllt sind, soll hier nicht untersucht werden. Insbesondere möge auf praktisch vorkommende Verwicklungen hier nicht eingegangen werden[2]).

Es sei nur erwähnt, daß als Metallelektrode vorzugsweise das wohlfeile Zink Verwendung findet, bei dem der Übergang der potentialbestimmenden Zinkionen, die je nach den vorhandenen Stoffen sich noch an Folgereaktionen beteiligen können, leicht erfolgt. Für die Hemmung der nichtpotentialbestimmenden Elektronen nutzt man die oft noch durch Amalgamieren verstärkte Wasserstoffüberspannung am Zink aus. Diese Hemmung

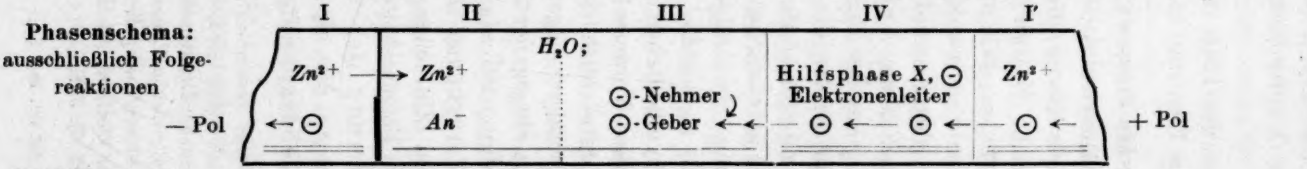
[1]) Von den zahlreichen zusammenfassenden Darstellungen seien erwähnt: Foerster, F., Elektrochemie wässeriger Lösungen. Leipzig 1922. S. 237ff. Grube, G., Grundzüge der Elektrochemie. Dresden und Leipzig 1930. S. 110ff. Drucker, C. und Finkelstein, A., Galvanische Elemente und Akkumulatoren. Leipzig 1932. Lucas, L., Die Akkumulatoren und galvanischen Elemente. Leipzig 1925. Güntherschulze, Galvanische Elemente. Halle 1928. [2]) Vgl. hierzu z. B. Drucker und Finkelstein, a. a. O., S. 55ff.

Fig. 7. Phasen- und Reaktionsschema der wichtigsten praktischen galvanischen Ketten (galvanischen Elemente). Den Beispielen liegen die Angaben über technisch angewandte galvanische Elemente in G. GRUBE, Grundzüge der Elektrochemie, 2. Aufl. Dresden und Leipzig 1930. S. 110ff zugrunde.

1. Aufbauart: 2 Metallelektroden: I/II (Mt^+ potentialbest.) **und III/IV** (Ml^+ potentialbest.).



2. Aufbauart: 1 Metallelektrode: I/II (Me^+ potentialbest.) **und 1 Elektronenelektrode: III/IV/I'.**

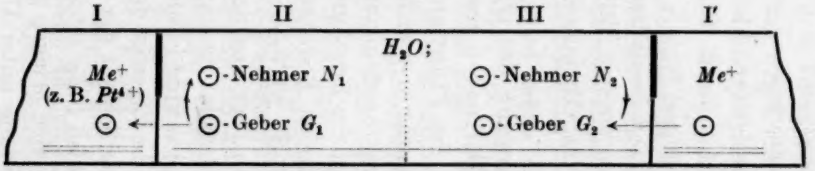


Beispiele:	Bruttoreaktionen (einschl. Folgereaktionen)	Hilfsphase	E
LECLANCHÉ-Element	$\frac{1}{2}\,Zn + MnO_2 + H_2O;\ NH_4^+ \rightarrow H_2O;\ \frac{1}{2}\,Zn(NH_3)_2^{2+} + \frac{1}{2}\,Mn_2O_3 + \frac{1}{2}\,H_2O$	Kohle	etwa 1·5 Volt
Chromsäure-Element	$\frac{1}{2}\,Zn + H_2O;\ \frac{1}{6}\,Cr_2O_7^{2-} + \frac{14}{6}\,H^+ \rightarrow H_2O;\ \frac{1}{2}\,Zn^{2+} + H_2O;\ \frac{1}{3}\,Cr^{3+} + \frac{7}{6}\,H_2O$	Kohle	etwa 2 Volt
GROVE- | Ele-			

Chromsäure-Element	$\frac{1}{2}\,Zn$	$+\ H_2O;\ \frac{1}{6}\,Cr_2O_7^{2-} + \frac{14}{6}\,H^+ \longrightarrow$	$H_2O;\ \frac{1}{2}\,Zn^{2+}$	$+\ H_2O;\ \frac{1}{3}\,Cr^{3+} + \frac{7}{6}\,H_2O$	Kohle	etwa 2 Volt
Grove-Bunsen-Element	$\frac{1}{2}\,Zn$	$+\ H_2O;\ 2\,H^+ + NO_3^- \longrightarrow$	$H_2O;\ \frac{1}{2}\,Zn^{2+}$	$+\ NO_2 + H_2O$	Pt (Grove) bzw. Kohle (Bunsen)	1·8 bis 1·9 Volt
Nyberg-Element [1]	$\frac{1}{2}\,Zn$	$+\ \frac{1}{4}\,O_2 + H_2O;\ \frac{1}{2}\,OH^- \longrightarrow$	$H_2O;\ \frac{1}{2}\,ZnO_2H^-$		Kohle	etwa 1·2 Volt
Lalande-Element	$\frac{1}{2}\,Zn$	$+\ \frac{1}{2}\,CuO + H_2O;\ \frac{1}{2}\,OH^- \longrightarrow$	$H_2O;\ \frac{1}{2}\,ZnO_2H^-$	$+\ \frac{1}{2}\,Cu$	Cu u. CuO (Gleichzeit. Hilfsphasen)	1·0 bis 1·1 Volt

3. Aufbauart: 2 Elektronenelektroden: I/III und III/I'.

Phasenschema:



	II		III		II		III
Reaktionsschema:	H_2O; ⊖-Geber G_1	+	H_2O; ⊖-Nehmer N_2	→	H_2O; ⊖-Nehmer N_1	+	H_2O; ⊖-Geber G_2

Beispiele:								EMK:
Knallgaskette:	$\frac{1}{2}\,H_2$	$+\ \frac{1}{4}\,O_2$	$+\ H_2O;\ H^+$	→	$H_2O;\ H^+$	+	$\frac{1}{2}\,H_2O$	1·14 Volt (maximal) in 2 norm. H_2SO_4
Chlorknallgaskette:	$\frac{1}{2}\,H_2$	+	$\frac{1}{2}\,Cl_2$	→	$H_2O;\ H^+$	+	$H_2O;\ Cl^-$	1·336 Volt bei 25° C und 1 norm. HCl
Hofmann-Element:	$\frac{1}{2}\,CO$	$+\ H_2O;\ 2\,OH^-$	$+\ \frac{1}{4}\,O_2$	$+\ \frac{1}{2}\,H_2O$	→	$H_2O;\ \frac{1}{2}\,CO_3^{2-} + H_2O$	+	$H_2O;\ OH^-$	bis 1·17 Volt (bei 15%iger Kalilauge)

[1]) Ähnlich ist das Carbone-Element aufgebaut.

reicht bei Stromlosigkeit und Stromentnahme praktisch aus, während bei einem etwaigen Versuch einer Wiederaufladung in großem Umfange, statt der Umkehrung des Stoffumsatzes nach der unfreiwilligen Richtung, entsprechend den Ausführungen auf S. 21 Wasserstoffentwicklung eintritt.

Ähnliche Hemmungen sind bei vielen der angeführten Ketten am positiven Pol für den Sauerstoff vorhanden[1]).

Wenn die Elektronen potentialbestimmend sind, die Metallionen am Phasenübergang also gehemmt sein müssen, wie es bei der zweiten und dritten Aufbauart der Fig. 7 der Fall ist, kann diese Hemmung, falls sie nicht schon thermodynamisch bedingt ist („unangreifbare" Elektrode, z. B. Platin) durch Einschieben eines geeigneten Elektronenleiters als Hilfsphase (vgl. S. 16) erfolgen. Diese Hilfsphase ist bei der zweiten, praktisch besonders wichtigen Aufbauart als Phase IV angedeutet. In den meisten Fällen benutzt man für diesen Zweck Kohle, wie aus der tabellarischen Zusammenstellung der Beispiele in Fig. 7 hervorgeht.

Notwendig ist auch die Hemmung des irreversiblen Stoffumsatzes (nach S. 22), der durch Diffusion reaktionsfähiger Stoffe von der Phasengrenze III/IV nach der Phasengrenze I/II verursacht wird. Praktisch erfolgt diese Hemmung in verschiedener Weise, z. B. durch kleine Konzentration der reaktionsfähigen Stoffe, durch Einbau von Diaphragmen, durch künstliche Erhöhung der Viscosität des Lösungsmittels usw. Außerdem finden Bodenkörper mit möglichst großer Oberfläche im Sinne von Seite 20 Verwendung.

Die Ketten der dritten Aufbauart sind durch die Verwendung von Gasphasen gekennzeichnet (Beispiele: Knallgaskette, Chlorknallgaskette). Von vornherein dürfte es sowohl ideale als auch reale und fast ideale Gasketten geben. Denn die Eigenart der Gasketten, die vor allem in einer zusätzlichen Veränderlichkeit der EMK mit dem Gasdruck besteht, braucht die im idealen Falle geforderte Reversibilität nicht zu verhindern. Die Gaselektroden bringen allerdings eine Reihe besonderer, die praktische Verwendung unter Umständen störender Eigenschaften mit sich. Gerade bei diesen Ketten treten unmittelbare Störungen der Reversibiltät, vor allem bei Stromfluß, in Form der oben (S. 14) erwähnten Potentialschwellen der potentialbestimmen-

[1]) U. U. kann es noch zu anderen Nebenvorgängen, z. B. am + Pol des Leclanché-Elementes bei starken Auflade-Stromdichten zu Cl_2-Entwicklung kommen. Vgl. hierzu Drucker-Finkelstein a. a. O., S. 23.

den Ionen auf, wodurch der nach Voraussetzung II notwendige Übergang dieser Ionen gehemmt wird. Infolgedessen haben Ketten dieser Art bisher fast nur zur Messung von Affinitäten Bedeutung erlangt. Die Bemühungen, diese und ähnlich gebaute Ketten zur großtechnischen Gewinnung elektrischer Energie auf elektrochemischer Grundlage zu benutzen, was z. B. in Form der Brennstoffelemente[1]) von besonderer Wichtigkeit wäre, führten bisher zu keinem praktisch brauchbaren Ergebnis. Trotz aller Bemühungen gelang es nicht, die beim Arbeiten dieser Ketten auftretenden irreversiblen Vorgänge in genügendem Umfange herabzusetzen. Schon aus diesem Grunde möge im vorliegenden Rahmen nicht näher auf Gasketten eingegangen werden.

G. Besondere Anforderungen an elektrochemische Sammler und die elektrochemischen Schemata des Blei- und Nickelsammlers[2]).

I. Besondere Anforderungen an elektrochemische Sammler.

Elektrochemische Sammler müssen vor allem einen hohen energetischen Wirkungsgrad haben, d. h. es sind nur solche Ketten verwendbar, die gestatten, die bei Stromaufwand (Ladung) zugeführte elektrische Energie ohne große Verluste dem Sammler wieder zu entnehmen (Entladung). Gleichbedeutend damit ist, daß bei allen Teilvorgängen möglichst vollkommene energetisch-stoffliche Umkehrbarkeit, auch bei größeren Strom-Stoffumsätzen, erhalten bleibt. Die Formerhaltung der Elektroden muß auch bei vielfach wiederholtem Ladungs- und Entladungsvorgang gesichert sein. Die auch hier unvermeidlichen irreversiblen Stoffumsätze sollen möglichst durch einen gewissen Mehraufwand an Strom wieder stofflich rückgängig gemacht werden können. Erwünscht sind ferner eine möglichst große EMK und Kapazität je 1 Kilogramm Gewicht und ein möglichst geringer innerer Widerstand, um auch größere Stromstärken ohne erheblichen Verlust an Joulescher Stromwärme entnehmen zu können. Die zum Aufbau verwendeten Stoffe sollen aus wirtschaftlichen Gründen möglichst billig sein.

---

[1]) Ein zusammenfassender Bericht über Brennstoffelemente (Fig. 7, 3. Aufbauart) findet sich bei: Baur, E. und Tobler, J., Z. Elektrochem. **39** (1933) 169. Siehe auch S. 14, Anm. 3. [2]) Außer dem im folgenden allein behandelten Blei- und Nickelsammler sind noch andere Typen vorgeschlagen worden, z. B. neuerdings der sogenannte Trockenzinnsammler nach Féry-Carbone; Franz. Pat. 748630; Int. Tin Res. Develop. Council Techn. Publ. Ser. C Nr. 1, 3—5. — Siehe auch S. 53, Anm. 1, ferner *Cu-Zn*-Sammler, S. 33.

Als weniger wichtige Anforderungen sind zu bezeichnen: genaue Konstanz der EMK, auch über längere Zeitabschnitte und bei größerer Stromentnahme, sowie ein kleiner Temperaturkoeffizient der EMK.

II. Das elektrochemische Schema des Bleisammlers[1]).

a) Schematischer Verlauf der wichtigsten Potentiale μ, φ und η im Bleisammler, ausschließlich Oxydschichten.

Den in praktischer Hinsicht als bekannt vorauszusetzenden Bleisammler kann man aus dem allgemeinen Bauschema Type-β (S. 10 und 22, Fig. 2, 3β, 5β) ableiten. Dem Metall *Me* der Fig. 5β entspricht im Sonderfall des Bleisammlers das Bleimetall mit den Wertigkeitsstufen Pb^{2+} und Pb^{4+}. Die Phase II besteht aus festem $PbSO_4$. Der Bodenkörper III sollte eigentlich festes $Pb(SO_4)_2$ sein. An seine Stelle tritt im Bleisammler bei der verwendeten Schwefelsäure eine feste PbO_2-Phase, mit der das in der Lösung nachweisbar[2]) vorhandene Pb^{4+}-Ion nach

$$\underset{\text{IV}}{\boxed{H_2O;\ Pb^{4+}}} + \underset{\text{IV}}{\boxed{2\,H_2O}} \rightleftarrows \underset{\text{III}}{\boxed{PbO_2}} + \underset{\text{IV}}{\boxed{H_2O;\ 4\,H^+}};\ \mathfrak{R} = 0$$

im Hydrolysengleichgewicht steht.

Da die Konzentrationen der Pb^{2+}- bzw. Pb^{4+}-Ionen, den geringen Löslichkeiten der festen Bodenkörper entsprechend, sehr klein sind, dient, in Erfüllung von Voraussetzung I, zur Erzielung einer genügenden Leitfähigkeit der „Hilfselektrolyt" Schwefelsäure. So kommt man zum Phasenschema des Bleisammlers, wie es in der Fig. 8 dargestellt ist.

Um die Potentialverhältnisse dieses wichtigen elektrochemischen Mehrphasensystems gut überblicken zu können, wurden nicht nur, wie in den früheren Darstellungen, die zu unterscheidenden Potentiale zusammengestellt, sondern es wurde versucht, den quantitativen Verlauf der Potentiale μ, φ und η innerhalb der Kette graphisch darzustellen (siehe hierzu S. 7). Für die Potentialsprünge $\Delta\mu$ bzw. $\Delta\varphi$ wurden, um sie nicht ganz willkürlich annehmen zu müssen, die entsprechenden meßbaren Voltapotentiale $\Delta\psi$, die sich allerdings von

[1]) Zusammenfassende Darstellungen: Außer den in Fußnote 1 (S. 33) bereits erwähnten Veröffentlichungen vor allem: Dolezalek, F., Die Theorie des Bleiakkumulators. Halle 1901. [2]) Siehe Foerster, a. a. O., S. 243/244.

den Galvanipotentialen $\Delta\varphi$ nach ${}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi = {}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\psi + {}_{\mathrm{I}}\chi - {}_{\mathrm{II}}\chi$ um die Oberflächenpotentiale χ unterscheiden, zugrunde gelegt.

An der Phasengrenze I/IV sind, in Erfüllung der Voraussetzung II, die Pb^{2+}-Ionen potentialbestimmend. Das aus ${}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{IV}}\mu_{Pb^{2+}}$ folgende Galvanipotential ${}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{IV}}\varphi = \frac{{}_{\mathrm{IV}}\mu_{Pb^{2+}} - {}_{\mathrm{I}}\mu_{Pb^{2+}}}{2F}$ führt zu ${}_{\mathrm{I}}\eta_{Pb^{2+}} = {}_{\mathrm{IV}}\eta_{Pb^{2+}}$. Die Elektronen müssen zur Erfüllung der Voraussetzung III hinsichtlich der Reaktion mit den H^+-Ionen der wässerigen Lösung am Übergang gehemmt sein. Rein thermodynamisch ist diese Voraussetzung, wenn Bleimetall in Schwefelsäure taucht, nicht erfüllt. Bei einem durch die Pb^{2+}-Ionen vorgegebenen $\Delta\varphi$ sollten entsprechend Fig. 4 die Elektronen mit den H^+-Ionen der Säure gemäß $\ominus + H^+ \rightarrow {}^1/_2 H_2$ reagieren, was insgesamt zu der irreversiblen Reaktion

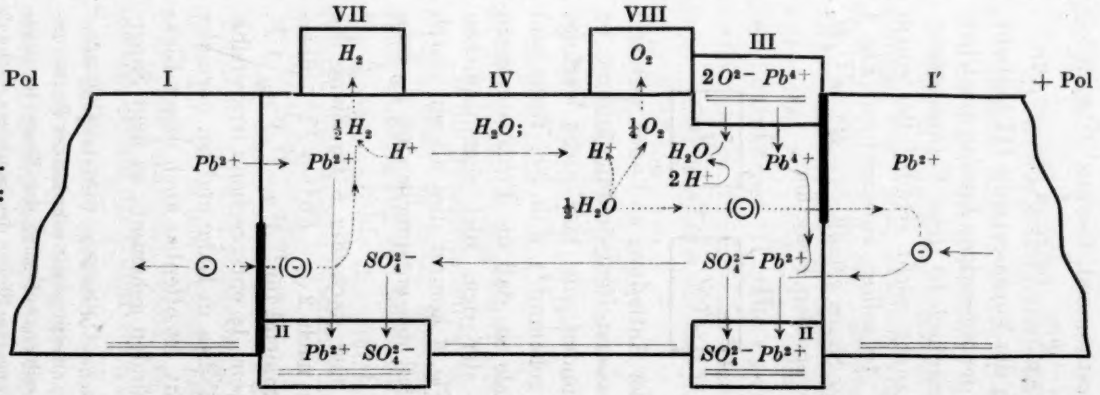
I		IV		II		VII
Pb	+	H_2O; H_2SO_4	→	$PbSO_4$	+	H_2

führen würde. Da es in Ruhe, bei der Entladung und auch während der Aufladung praktisch nicht zur Wasserstoffentwicklung kommt, ist dieser Elektronenübergang aus Gründen, die hier nicht verfolgt werden sollen, offenbar weitgehend gehemmt[1]), d. h. bei Ruhe und Stromfluß liegen die Galvanipotentiale so, daß die Fehlspannungen (siehe oben S. 19) noch unterhalb der dem Blei eigentümlichen Mindestüberspannung bleiben. In Fig. 8 kommt dies als ein durch die $\mu_\ominus$- und φ-Werte gegebener Abfall des entsprechenden $\eta_\ominus$ zum Ausdruck.

An der Phasengrenze IV/I′ sind nach Fig. 8 im Sinne der Voraussetzung II die Elektronen nach $2\ominus + Pb^{4+} \rightarrow Pb^{2+}$ übergangsfähig und damit potentialbestimmend für ${}^{\mathrm{IV}}\Delta^{\mathrm{I}'}\varphi = {}^{\mathrm{IV}}\Delta^{\mathrm{I}'}\mu_\ominus \cdot 1/F$. Wie in Fig. 4 eingetragen, würde diesem $\Delta\varphi$ entsprechend irreversible Sauerstoffentwicklung eintreten. Da dies in Ruhe und bei normaler Ladung und Entladung nicht geschieht, ist offenbar auch dieser Elektronenübergang aus spezifischen Gründen gehemmt: es liegt Sauer-

[1]) Die genannte Hemmung bedeutet keine vollständige Unterbindung dieser irreversiblen Reaktion. Es kommt vielmehr, allerdings mit sehr kleiner Reaktionsgeschwindigkeit, zu einer dauernden, irreversiblen Auflösung des Bleies der negativen Elektrode. Damit verbunden sind bei längerem Stehen des Sammlers merklich werdende Energieverluste; diese führen, zusammen mit anderen irreversiblen Vorgängen, zur sogenannten „Selbstentladung" des Sammlers. Siehe hierzu auch: Baars, E., Sitzungsber. Ges. Naturwiss. Marburg **63** (1928) 253. Ferner S. 53, Anm. 1.

Fig. 8. Phasenschema des Bleisammlers ausschließlich Oxydschichten, Potentialschema, Reaktionsschema und schematischer Verlauf der Potentiale μ, φ und γ. (Punktierte Pfeile geben gehemmte Vorgänge an.)



$$E \equiv {}_{I}\varphi - {}_{I'}\varphi = \underbrace{{}^{I}\Delta^{IV}\varphi}_{\frac{{}_{IV}\mu_{Pb^{2+}} - {}_{I}\mu_{Pb^{2+}}}{2F}} + {}^{IV}\Delta^{V}\varphi + \underbrace{{}^{IV}\Delta^{V}\varphi}_{\frac{{}_{IV}\mu_{\ominus} - {}_{I}\mu_{\ominus}}{F}} \sim -2\ \text{Volt}$$

$$= \frac{1}{F}\left[-\tfrac{1}{2}{}_{I}\mu_{Pb^{2+}} - {}_{I}\mu_{\ominus} + \tfrac{1}{2}{}_{IV}\mu_{Pb^{2+}} + {}_{IV}\mu_{\ominus}\right]$$

$$\underbrace{\tfrac{1}{2}{}_{IV}\mu_{Pb^{2+}} - \tfrac{1}{2}{}_{IV}\mu_{Pb^{4+}} = \tfrac{1}{2}{}_{IV}\mu_{Pb^{2+}} - \tfrac{1}{2}({}_{III}\mu_{PbO_2} + 4\,{}_{IV}\mu_{H^+} - 2\,{}_{IV}\mu_{H_2O})}$$

$$= \frac{1}{F}\left[\underbrace{-\tfrac{1}{2}{}_{I}\mu_{Pb^{2+}} - {}_{I}\mu_{\ominus}} - \tfrac{1}{2}{}_{III}\mu_{PbO_2} - 2\,\underbrace{{}_{IV}\mu_{H^+}(-{}_{IV}\mu_{SO_4^{2-}}} + \underbrace{{}_{IV}\mu_{SO_4^{2-}})}_{0} + \underbrace{{}_{IV}\mu_{Pb^{2+}}}_{0} + {}_{IV}\mu_{H_2O}\right]$$

$$= \frac{1}{F}\left[\quad -\tfrac{1}{2}{}_{I}\mu_{Pb} \quad -\tfrac{1}{2}{}_{III}\mu_{PbO_2} - \quad {}_{IV}\mu_{H_2SO_4} \quad + \quad {}_{II}\mu_{PbSO_4} \quad + {}_{IV}\mu_{H_2O}\right] = \frac{1}{F}\cdot\mathfrak{R}$$

Reaktionsschema: für 1 F:

I	III	IV		II	IV
$\frac{1}{2}\,Pb$	$\frac{1}{2}\,PbO_2$	H_2O; H_2SO_4	$\longrightarrow$	$PbSO_4$	H_2O

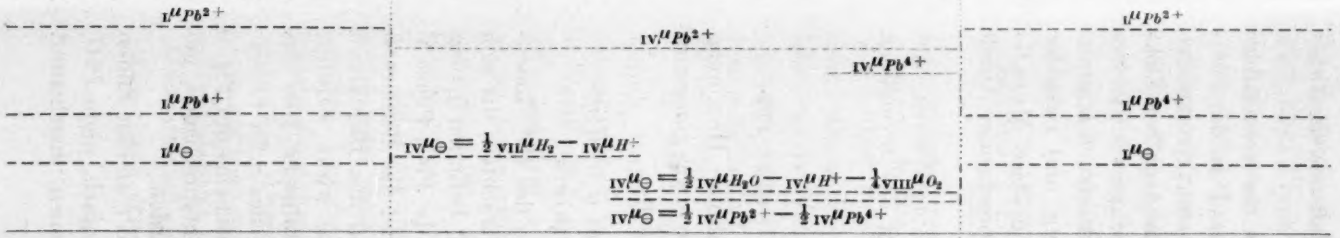
Reaktionsarbeit: $\mathfrak{R} = -46{\cdot}4$ kcal (aus Bildungsarbeiten berechnet)

Chemische Potentiale μ_{Ion}:

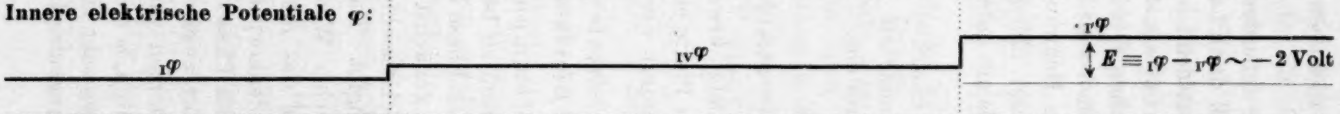
für 1 F:

(berechnet)

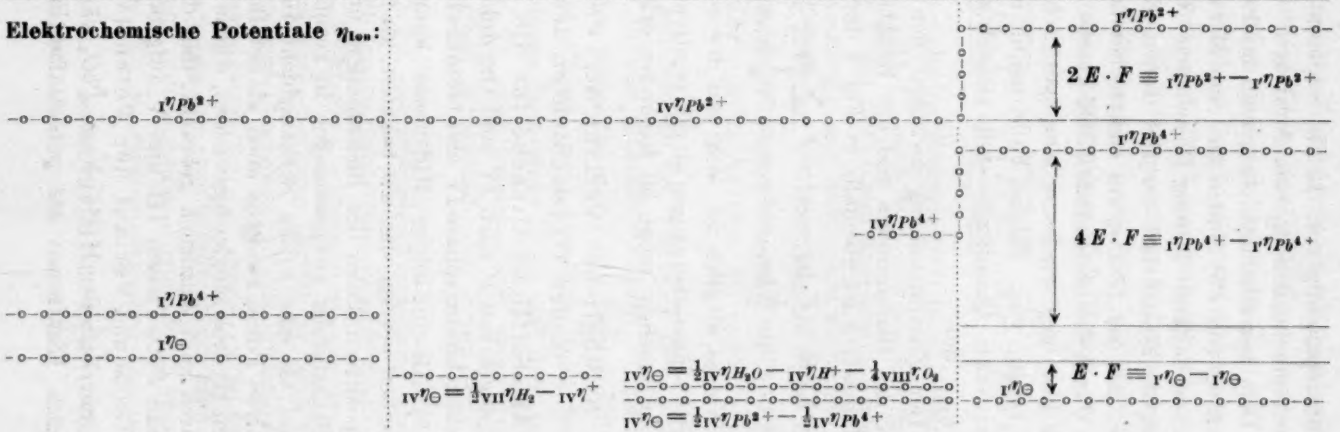
Chemische Potentiale μ_{Ion}:



Innere elektrische Potentiale φ:



Elektrochemische Potentiale η_{Ion}:



stoffüberspannung vor. In Fig. 8 kommt dies ebenfalls als ein Abfall des entsprechenden $\eta_{\ominus}$ zum Ausdruck.

Dem herrschenden $\Delta\varphi$ gemäß müßte außerdem ein irreversibler Übergang von Pb^{2+}-Ionen aus dem Metall der Phase I′ in die Pb^{2+}-Ionen enthaltende Lösung IV erfolgen. Tatsächlich steht die positive Elektrode hinsichtlich der Pb^{2+}-Ionen nicht, wie die negative Elektrode, mit der Lösung im elektrochemischen Gleichgewicht, was auch durch die bestehende EMK anschaulich zum Ausdruck kommt. Auch hier liegt wiederum eine spezifische Hemmung, und zwar der Pb^{2+}-Ionen, vor. Solche Fälle nennt man üblicherweise Metallpassivität. Quantitativ stellt sie sich als ein entsprechender Abfall von $\eta_{Pb^{2+}}$ dar.

Der Zusammenhang zwischen den einzelnen $\Delta\varphi$-Werten, der EMK des Bleisammlers und der Reaktionsarbeit $\mathfrak{R}$ des reversiblen Stoffumsatzes ist ebenfalls in Fig. 8 dargestellt.

$$F \cdot \mathrm{EMK} \equiv F \cdot ({}_{\mathrm{II}}\varphi - {}_{\mathrm{I}}\varphi) = F \cdot \sum \Delta\varphi = \mathfrak{R}$$
$$\equiv \frac{1}{2}({}_{\mathrm{II}}\eta_{Pb^{2+}} - {}_{\mathrm{I}}\eta_{Pb^{2+}}) \equiv \frac{1}{4}({}_{\mathrm{II}}\eta_{Pb^{4+}} - {}_{\mathrm{I}}\eta_{Pb^{4+}}) \equiv {}_{\mathrm{I}}\eta_{\ominus} - {}_{\mathrm{II}}\eta_{\ominus}.$$

Wie es möglich ist, sich von der zuletzt erwähnten Hemmung des Pb^{2+}-Ionenüberganges an der positiven Platte ein etwas genaueres Bild zu machen, möge im folgenden erläutert werden.

b) Möglicher Verlauf der Potentiale μ, φ und η in den Oxydschichten des Bleisammlers.

Als stoffliche Ursache für die Hemmung des Pb^{2+}-Ionenüberganges von I′ nach IV sind Oxydphasen zu betrachten, die sich zwischen Lösungsphase IV und metallischer Phase I′ befinden (hierzu Fig. 9). Als eine solche „Hilfsphase" kann zunächst die PbO_2-Phase V angesehen werden, die, wie bekannt, als Schutzschicht das Bleimetall des positiven Poles des Bleisammlers umgibt. Daß das Bleidioxyd im Bleisammler gewissermaßen in zweifacher Weise wirkt, nämlich einmal als eine solche Schutzschicht für das metallische Blei des positiven Poles, zweitens auch als der Bodenkörper des S. 38 formulierten Hydrolysengleichgewichtes, wurde im Phasenschema der Fig. 9 dadurch zum Ausdruck gebracht, daß dort zwei entsprechende, getrennte PbO_2-Phasen III und V aufgenommen wurden.

Größe und Verlauf der Potentiale μ, φ und η an den Enden und innerhalb der Hilfsphase PbO_2 wären sehr einfach, wenn PbO_2 lediglich Elektronen als potentialbestimmende Ionen ungehemmt

austauschte und im übrigen an den Phasengrenzen PbO_2/Lösung und PbO_2/Metall (von der PbO-Schicht VI sei zunächst abgesehen!) außer den Elektronen kein anderes Ion, insbesondere nicht das Pb^{2+}-Ion, übergehen könnte. In Wirklichkeit liegen aber verwickeltere Verhältnisse vor, weil erstens, entgegen der Voraussetzung III, an der Grenze PbO_2/Lösung, dem auf S. 38 formulierten Hydrolysengleichgewicht entsprechend, außer Elektronen auch Pb^{4+}- und O^{2-}-Ionen übergehen und zweitens an der Phasengrenze PbO_2/Metall, der freiwilligen

Reaktion β: $\boxed{PbO_2} + \boxed{Pb} \longrightarrow \boxed{2PbO}$; $\mathfrak{R}_\beta = -39{\cdot}4$ kcal

entsprechend, trotz der weitgehenden Beweglichkeitshemmungen der Bleiionen in den Phasen V und I', auch eine gewisse Übergangsmöglichkeit zwischen V und I' für Pb^{2+}-Ionen angenommen werden muß. Da aber von einer Klärung dieser nicht ganz einfachen Verhältnisse das Verständnis der Rolle der PbO_2-Schicht im Bleisammler abhängt, möge im folgenden versucht werden, an Hand von Fig. 9 den möglichen Verlauf der einschlägigen Potentiale näher zu erläutern.

In Fig. 9 ist zunächst schematisch der Verlauf der chemischen Potentiale μ der in den einzelnen Phasen in endlicher Konzentration vorkommenden Moleküle und Ionen dargestellt. Die μ-Werte sind innerhalb der Phasen teils konstant, teils besteht zwischen dem μ-Werte an einem Ende einer Phase und dem am anderen Ende eine Differenz $\Delta\mu$, was formal durch einen geradlinigen Abfall von μ innerhalb der betreffenden Phase zum Ausdruck gebracht wird.

Im Halbleiter PbO_2[1]) wird, der üblichen Vorstellung von der nicht ganz stöchiometrischen Zusammensetzung entsprechend, eine gewisse Konzentration von Elektronen angenommen, die die elektrische Leitfähigkeit des Halbleiters bedingen (Erfüllung der Voraussetzung I). Thermodynamisch gleichbedeutend ist das Vorhandensein einer gewissen geringen Konzentration von Pb^{2+}-Ionen, deren chemisches Potential $\mu_{Pb^{2+}} = \mu_{Pb^{4+}} + 2\mu_\ominus$ ist (bei entsprechend geringerer Konzentration der O^{2-}-Ionen); mit anderen Worten kann man die Abweichung der PbO_2-Phase von der stöchiometrischen Zusammen-

[1]) Zusammenfassende Berichte: Wagner, C., Physik. Z. **36** (1935) 721. Smekal, A., Phys. regelm. Ber. **4** (1936) 175.

setzung stofflich als einen geringen Gehalt an PbO auffassen. Die oben erwähnte Fähigkeit des Bleidioxyds, als gelöstes $Pb(SO_4)_2$ in die schwefelsaure Lösung überzugehen, umfaßt also auch eine gewisse ungehemmte Übergangsfähigkeit des Bleioxyds, bis sich ein entsprechendes Gleichgewicht einstellt. Da die

Reaktion α: $\boxed{H_2O;\ H_2SO_4} + \boxed{PbO} \longrightarrow \boxed{PbSO_4} + \boxed{H_2O}$

mit $\mathfrak{R}_\alpha = -26{\cdot}7$ kcal stark freiwillig verläuft, führt die genannte Gleichgewichtseinstellung an der an H_2SO_4 angrenzenden Phasengrenze von PbO_2 zu einem gegenüber dem gewöhnlichen μ_{PbO} dort stark verringerten Werte von μ_{PbO}. Die Grenzfläche des Bleidioxyds wird also dort gewissermaßen durch die angrenzende Schwefelsäure hinsichtlich ihres Gehaltes an PbO bis auf eine entsprechend geringe PbO-„Konzentration" „ausgelaugt".

Im Gegensatz hierzu wird es dort, wo PbO_2 mit dem metallischen Blei der Phase I′ zusammenstößt, trotz weitgehender Unbeweglichkeit der Pb^{2+}-Ionen im Bleidioxyd und im Bleimetall, zu der eben erwähnten wegen $\mathfrak{R}_\beta = -39{\cdot}4$ kcal stark freiwillig verlaufenden Zwischenflächenreaktion

β: $\boxed{PbO_2} + \boxed{Pb} \longrightarrow \boxed{2\,PbO}$

und damit, wenigstens in einer dünnen Grenzschicht, zu einer so weitgehenden Sättigung des Bleidioxyds mit Pb bzw. PbO kommen, daß sich hier ein dem chemischen Potential des reinen Bleioxyds entsprechender Wert μ_{PbO} einstellt. Am einfachsten kann man dies wohl als eine dünne PbO-Schicht zwischen PbO_2 und Pb auffassen, wie sie in der Zeichnung als Phase VI dargestellt ist. Auch diese PbO-Schicht VI dürfte nicht stöchiometrisch aufgebaut sein, sondern einen gewissen Gehalt an PbO_2 aufweisen. An der Grenze V/VI der beiden Oxydschichten V und VI muß gegenseitiges Sättigungsgleichgewicht angenommen werden; dann ist dort ${}_{V}\mu_{PbO_2} = {}_{VI}\mu_{PbO_2}$ und ${}_{V}\mu_{PbO} = {}_{VI}\mu_{PbO}$.

An der Phasengrenze PbO/Metall wird der μ-Wert des Bleidioxydes entsprechend der Reaktion β stark herabgesetzt, so daß also μ_{PbO_2} innerhalb der PbO-Phase von der Phasengrenze V/VI nach dem Metall Pb zu abfällt. Thermodynamisch gleichbedeutend damit ist ein ebenso großer, aber entgegengesetzter Abfall von ${}_{VI}\mu_{Pb}$ im Bleioxyd von der Phasengrenze VI/I′ nach der Phasengrenze V/VI zu.

Es ergibt sich also folgendes Bild für den Verlauf der μ-Werte (siehe hierzu Fig. 9):

In der PbO_2-Phase V: Abfall des chemischen Potentials ${}_{V}\mu_{PbO}$; ebenso fällt wegen der Konstanz von ${}_{V}\mu_{O^{2-}}$ auch das chemische Potential der Pb^{2+}-Ionen und entsprechend $\mu_{\ominus}=\frac{\mu_{Pb^{2+}}-\mu_{Pb^{4+}}}{2}$, infolge der Konstanz von ${}_{V}\mu_{Pb^{4+}}$, auch das chemische Potential der Elektronen von der Phasengrenze V/VI nach der Phasengrenze V/IV zu ab, und zwar ist die Größe des Abfalls, der formal der Einfachheit halber geradlinig angenommen ist, gegeben durch die Reaktionsarbeit $\mathfrak{R}_{\alpha}$ für PbO und für die Pb^{2+}-Ionen sowie durch $^1/_2\,\mathfrak{R}_{\alpha}$ für die Elektronen.

In der PbO-Phase VI: Abfall des chemischen Potentials ${}_{VI}\mu_{PbO_2}$ um $\mathfrak{R}_{\beta}$ von der Phasengrenze V/VI nach der Phasengrenze VI/I′; ebenso großer, aber entgegengesetzter Abfall von ${}_{VI}\mu_{Pb}$. Betrachtet man die chemischen Potentiale der Ionen in der Phase VI, so zeigen, infolge der Konstanz von ${}_{VI}\mu_{O^{2-}}$, die Pb^{4+}-Ionen den gleichen Abfall wie PbO_2, während die Elektronen, entsprechend $\mu_{\ominus}=\frac{\mu_{Pb^{2+}}-\mu_{Pb^{4+}}}{2}$, infolge der Konstanz von ${}_{VI}\mu_{Pb^{2+}}$ einen entgegengesetzten Abfall von $\mu_{\ominus}$ um den Betrag $^1/_2\,\mathfrak{R}_{\beta}$ aufweisen.

Wesentlich für die Hemmung des Überganges der Metallionen von I′ in die schwefelsaure Lösung und damit für die Erfüllung der Voraussetzung III ist es, daß die Pb^{2+}- und Pb^{4+}-Ionen infolge ihrer praktisch vollständigen Unbeweglichkeit in den Oxydphasen, sich dort nicht entsprechend ihren chemischen Potentialgefällen bewegen können. Unter diesen Umständen bauen die als praktisch allein beweglich anzunehmenden Elektronen durch einen geringfügigen Elektronenübergang in Richtung des chemischen Potentialgefälles $\Delta\mu_{\ominus}$ eine die chemische Potentialdifferenz $\Delta\mu_{\ominus}$ gerade kompensierende elektrische Potentialdifferenz auf, und zwar ${}^{Va}\Delta^{Vb}\varphi={}^{Va}\Delta^{Vb}\mu_{\ominus}=^1/_2\,\mathfrak{R}_{\alpha}$ in V und ${}^{VIa}\Delta^{VIb}\varphi={}^{VIa}\Delta^{VIb}\mu_{\ominus}=^1/_2\,\mathfrak{R}_{\beta}$ in VI. Diese Potentialdifferenzen $\Delta\varphi$ innerhalb der Oxydphasen entstehen also in ähnlicher Weise, wie das Galvanipotential an der Grenze eines idealen elektrochemischen Zweiphasensystems durch den Übergang der entsprechenden potentialbestimmenden Ionen aufgebaut wird.

Auch der Verlauf von φ innerhalb der Kette ist in Fig. 9 angegeben; Größe und Richtung der Galvanipotentiale $\Delta\varphi$ an den Phasengrenzen sind dabei ähnlich groß wie die entsprechenden Voltapotentiale angenommen worden, wie bereits oben erwähnt wurde.

Aus den chemischen und inneren elektrischen Potentialen μ bzw. φ setzen sich die elektrochemischen Potentiale η zusammen, die einen besonders charakteristischen Verlauf zeigen:

Die Differenz der elektrochemischen Potentiale der Pb^{2+}-Ionen ${}_{I}\eta_{Pb^{2+}} - {}_{I'}\eta_{Pb^{2+}} = 2E \cdot F$ entsteht durch den Abfall von $\eta_{Pb^{2+}}$ in PbO_2 und PbO. Von der negativen Bleiplatte bis zur Phasengrenze IV/V bleibt das Potential $\eta_{Pb^{2+}}$ konstant, was mit der den Praktikern bekannten, theoretisch aber nicht ohne weiteres verständlichen Tatsache zusammenhängen kann, daß die positive Sammlerplatte in der Lösung die negative Platte kurzzeitig berühren kann, ohne daß ein Kurzschluß entsteht[1]).

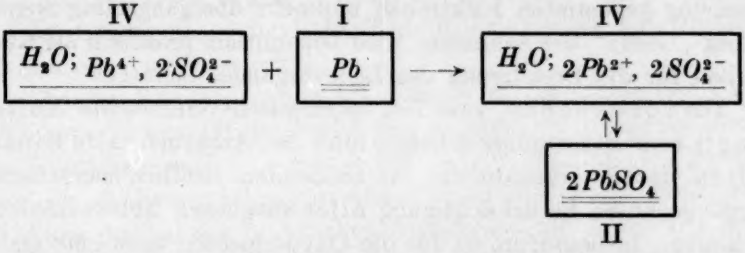
Bemerkenswert ist noch, daß $\eta_{\ominus}$ nur innerhalb der Lösung abfällt, und zwar um ${}_{I}\eta_{\ominus} - {}_{I'}\eta_{\ominus} = -E \cdot F = -(\Re_\alpha + {}^1/_2\Re_\beta)$, in den Oxydschichten und der Metallphase aber konstant bleibt. Dieser Verlauf gibt eine anschauliche Deutung für die Tatsache[2]), daß man an Stelle der positiven Bleiplatte mit PbO_2-Überzug in die Schwefelsäure einen „unangreifbaren" Elektronenleiter, z. B. Platin, eintauchen kann, der gegenüber dem negativen Pol ebenfalls die EMK des Bleisammlers von etwa 2 Volt anzeigt. Man muß nur dafür sorgen, daß, außer der Pb^{2+}-Ionenkonzentration, die Pb^{4+}-Ionenkonzentration in der Nähe dieser Elektrode durch einen Bodenkörper von PbO_2 während des Stromflusses aufrechterhalten bleibt. Man kann also von einem Redoxypotential Pb^{2+}/Pb^{4+} sprechen.

Die Elektronenübergänge, die nach Fig. 4 und auch den $\eta_{\ominus}$-Werten entsprechend, eigentlich an der Phasengrenze I/IV zur Wasserstoffentwicklung und an der Phasengrenze IV/V zur Sauerstoffentwicklung führen sollten, sind, wie bereits in der einfachen Betrachtung der Potentialverhältnisse auf S. 39 ausgeführt wurde, gehemmt. (Wasserstoff- bzw. Sauerstoffüberspannung: die entsprechenden Fehlspannungen werden in Fig. 8 und 9 durch den Abfall der $\eta_{\ominus}$-Werte quantitativ dargestellt.)

Ein hier möglicher irreversibler Stoffumsatz an der Phasengrenze I/IV, der durch Diffusion von Pb^{4+}-Ionen (mit Gegenionen) von der Phasengrenze IV/V durch die Lösung IV nach der Phasengrenze I/IV eingeleitet wird, erfährt im Sinne der Ausführungen auf S. 24 durch die geringe Konzentration der reaktions-

[1]) Nach Mitteilung von Erfahrungen aus der Praxis. [2]) Näher beschrieben werden solche Versuche bei: Liagre, C., C. R. Acad. Sci. Paris **193** (1931) 236. Vgl. auch: Hamer, W. J., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 9.

fähigen Pb^{4+}-Ionen an der Phasengrenze IV/V eine starke Herabminderung. Eine Hemmung durch Vergrößerung des Diffusionsweges ist beim Bleisammler zugunsten des möglichst gering zu haltenden inneren Widerstandes nicht angängig. Der hierdurch am negativen Bleisammlerpol ausgelöste irreversible Stoffumsatz verläuft nach der Gleichung:



Wie eine einfache Überlegung zeigt, führt diese irreversible Reaktion zu den gleichen Phasenendumsätzen (und damit zum gleichen Gesamtstoffumsatz), wie sie beim umkehrbaren Arbeiten des Bleisammlers als Stromflußumsätze auftreten. Daher kann dieser irreversible Stoffumsatz durch zusätzlichen Stromaufwand bei der Ladung praktisch rückgängig gemacht werden. Ähnlich verhält es sich mit dem irreversiblen „Selbstentladungs"-Stoffumsatz, der auf S. 39, Anmerkung 1 erwähnt wurde.

Die bei Stromfluß auftretenden Phasenendumsätze ε an H_2O und H_2SO_4 führen im Sinne der Ausführungen auf S. 21 zu merklichen örtlichen, mit steigender Stromdichte wachsenden Konzentrationsänderungen der Schwefelsäure in den Poren der Schicht gegenüber dem Lösungsinnern. Es treten dadurch vorübergehende EMK-Änderungen auf, die wieder verschwinden, wenn sich die Konzentrationsänderungen durch irreversible Diffusion ausgeglichen haben. Auf die hieraus folgenden, beim praktischen Arbeiten des Sammlers auftretenden Erscheinungen (Erholungsfähigkeit usw.) und auf die Zusammenhänge zwischen Stromdichte, Säuredichte, Porenweite und Kapazität des Sammlers soll hier nicht näher eingegangen werden.

Bleibende allmähliche Änderungen der EMK werden durch die zum Stoffumsatz der Kette gehörenden Phasenraumumsätze ϱ an Wasser und Schwefelsäure in dem Sinne hervorgerufen, daß z. B. bei der Ladung, nach Ausgleich der örtlichen Konzentrationsänderungen, die Konzentration der H^+- und SO_4^{2-}-Ionen im ganzen Lösungsraum und damit die EMK langsam steigt.

Nach vollkommenem Verbrauch des festen Bleisulfats durch die Strom-Stoffumsätze bei der Ladung tritt statt des ursprünglichen ein anderer Stoffumsatz (siehe S. 21) ein: es kommt dann nach Überschreitung der Mindestüberspannung für Wasserstoff bzw. Sauerstoff zu Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung, indem die vorher am Übergang gehemmten Elektronen nunmehr übergangsfähig werden. Dieses „Gasen" des Sammlers wird bekanntlich praktisch als Kennzeichen für die Beendigung des Ladevorganges benutzt.

Die vorstehende, zum Teil schematisch vereinfachte Auffassung[1]) vom Bleisammler erhebt nicht den Anspruch, alle Einzelheiten der im Bleisammler stattfindenden stofflich-energetischen Vorgänge unter Berücksichtigung aller möglichen Nebenreaktionen zu klären. Insbesondere ist für die Oxydschichten auch eine andere stoffliche Zusammensetzung denkbar; ebenso brauchen die Potentialabfälle innerhalb dieser Schichten nicht gerade die gezeichnete geradlinige Form zu haben. Trotzdem dürfte diese Darstellung die für das Arbeiten dieses wichtigen elektrochemischen Mehrphasensystems wesentlichen Züge richtig erfassen. Sie steht jedenfalls im Einklang mit den eingangs erläuterten allgemeinen Prinzipien betreffend den Aufbau fast idealer Ketten und mit den wichtigsten experimentellen Eigenschaften des Bleisammlers.

III. Das elektrochemische Schema des Nickelsammlers[2]).

Phasen- und Reaktionsschema des in seinem äußeren Aufbau hier als bekannt vorausgesetzten Edison-Sammlers finden sich in Fig. 10[3]). Ähnlich wäre das Schema der JUNGNER-Zelle, in der das Eisen durch Cadmium ersetzt ist[4]). Wäre die negative Elektrode

---

[1]) Mehrfach sind im Schrifttum auch andere Bruttovorgänge im Bleisammler als maßgebend in Erwägung gezogen worden, z. B.: $2\,Pb + Pb_2O_5 + H_2SO_4 \rightarrow 2\,PbO_2 + H_2O + Pb_2SO_4$ („Theorie von FÉRY") bei KINOSHITA, K., Bull. chem. Soc. Japan **11** (1936) 504; oder: $Pb + H_2SO_4 + 2\,PbO_2 \rightarrow PbSO_4 + H_2O + Pb_2O_3$ bei ARNDT, K., Elektrotechn. Z. **57** (1936) 1344. S. a. RIESENFELD, E. H. und SASZ, H., Z. Elektrochem. **39** (1933) 219. Trotzdem dürften über den wesentlichen Bruttovorgang nach Fig. 8 kaum noch Zweifel bestehen. [2]) Näheres über die technische Ausgestaltung des Nickelsammlers: KAMMERHOFF, M., Der EDISON-Akkumulator. Berlin 1910. [3]) Die in Wirklichkeit bei der Entladung erfolgende Zunahme der Konzentration der OH^--Ionen (näheres vor allem bei: FOERSTER, F., a. a. O.), wurde in der schematischen Darstellung nicht berücksichtigt. [4]) Auch die positive $Ni(OH)_3$-Elektrode hat man durch andere Elektroden ersetzt, z. B. durch die Ag_2O, Ag_2O_2/Ag-Elektrode. Vgl. z. B. KINOSHITA, K., Bull. chem. Soc. Japan **12** (1937) 164.

eine Ni/Ni^{2+}-Elektrode, dann könnte man das Schema, wie beim Bleisammler, aus dem allgemeinen Schema einer idealen Kette Type β (S. 10) ableiten.

Bezüglich der Erfüllung der allgemeinen Bedingungen I, II und III (S. 12) ist folgendes zu sagen:

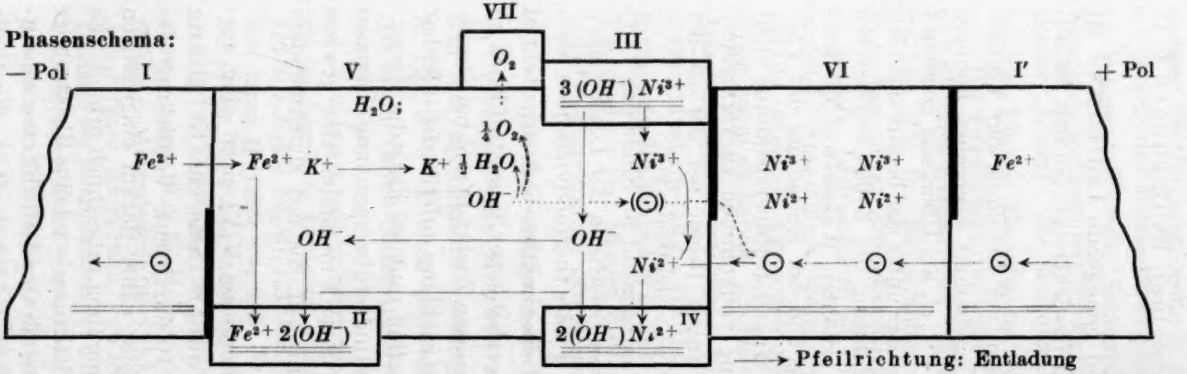
Die Voraussetzung I betreffend genügende Leitfähigkeit ist bei der Lösungsphase durch *KOH* als Hilfselektrolyt, bei den Metallphasen ohne weiteres erfüllt.

An der Phasengrenze I/V müssen zur Erfüllung der Voraussetzungen II und III die Fe^{2+}-Ionen ungehemmt übergehen können, die Elektronen nach $\ominus + H_2O \rightarrow OH^- + {}^1/_2 H_2$ am Übergang gehemmt sein. In alkalischer Lösung ist dies offenbar unter der begünstigenden Wirkung des bei der praktischen Ausführung der Zellen zugesetzten *Hg* und der dadurch hervorgerufenen erhöhten Wasserstoff-Mindestüberspannung in stromlosem Zustande und bei Entladung der Fall. Dagegen ist bei Ladestromrichtung die Wasserstoffüberspannung nicht groß genug, um Wasserstoffentwicklung vollkommen zu vermeiden. In dieser Hinsicht günstigere Verhältnisse liegen bei der in der Jungnerschen Zelle verwendeten Cd/Cd^{2+}-Elektrode vor.

Phasengrenze V/VI: Potentialbestimmend im Sinne der Voraussetzung II sind hier die Elektronen, welche in der Lösung nach $\ominus + Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+}$ reagieren. Nach Fig. 4 wäre thermodynamisch, dem durch dieses Redoxysystem Ni^{2+}/Ni^{3+} bestimmten Galvanipotential entsprechend, in alkalischer Lösung ein erheblicher Sauerstoffdruck zu erwarten. Da aber tatsächlich im stromlosen Zustande und bei Stromentnahme keine merkliche Sauerstoffentwicklung auftritt, ist offenbar dieser Elektronenübergang ohne Stromfluß und bei Entladung praktisch vollkommen gehemmt: Sauerstoffmindestüberspannung. Dagegen tritt bei der Aufladung des Sammlers unter Umständen eine gewisse unerwünschte Sauerstoffentwicklung mit auf, die mit zunehmendem Ladezustand immer stärker wird.

Außerdem herrscht an der Phasengrenze V/VI noch eine ausgesprochene Hemmung der Ni^{2+}-Ionen. Diese zur Erfüllung von III nötige Hemmung ist in Fig. 10 durch eine Verdickung der Phasengrenze angedeutet, ohne daß hier näher darauf eingegangen werden soll, in welcher Form diese Hemmung tatsächlich erfolgt. Es ist aber anzunehmen, daß ähnliche Verhältnisse wie beim Bleisammler herrschen, d. h. daß eine elektronenleitende Oxydschicht eine wesentliche Rolle spielt. Obwohl insbesondere in letzter Zeit durch die

Fig. 10. Phasenschema, Potentialschema und Reaktionsschema des Nickelsammlers, schematischer Verlauf der Potentiale μ, φ und η. (Punktierte Pfeile geben gehemmte Vorgänge an.)



$$E \equiv {}_{\mathrm{I}}\varphi - {}_{\mathrm{I}'}\varphi = \overbrace{\frac{{}_{\mathrm{V}}\mu_{Fe^{2+}} - {}_{\mathrm{I}}\mu_{Fe^{2+}}}{2F}}^{{}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{V}}\varphi} + \overbrace{\frac{{}_{\mathrm{V}}\mu_{\ominus} - {}_{\mathrm{VI}}\mu_{\ominus}}{F}}^{{}^{\mathrm{V}}\Delta^{\mathrm{VI}}\varphi} + \overbrace{\frac{{}_{\mathrm{VI}}\mu_{\ominus} - {}_{\mathrm{I}}\mu_{\ominus}}{F}}^{{}^{\mathrm{VI}}\Delta^{\mathrm{I}}\varphi} \sim -1{\cdot}3 \text{ Volt}$$

$$= \frac{1}{F}\left[-\tfrac{1}{2}\,{}_{\mathrm{I}}\mu_{Fe^{2+}} - {}_{\mathrm{I}}\mu_{\ominus} + \tfrac{1}{2}\,{}_{\mathrm{V}}\mu_{Fe^{2+}} + \underbrace{{}_{\mathrm{V}}\mu_{\ominus}}_{{}_{\mathrm{V}}\mu_{Ni^{2+}} - {}_{\mathrm{V}}\mu_{Ni^{2+}}}\right]$$

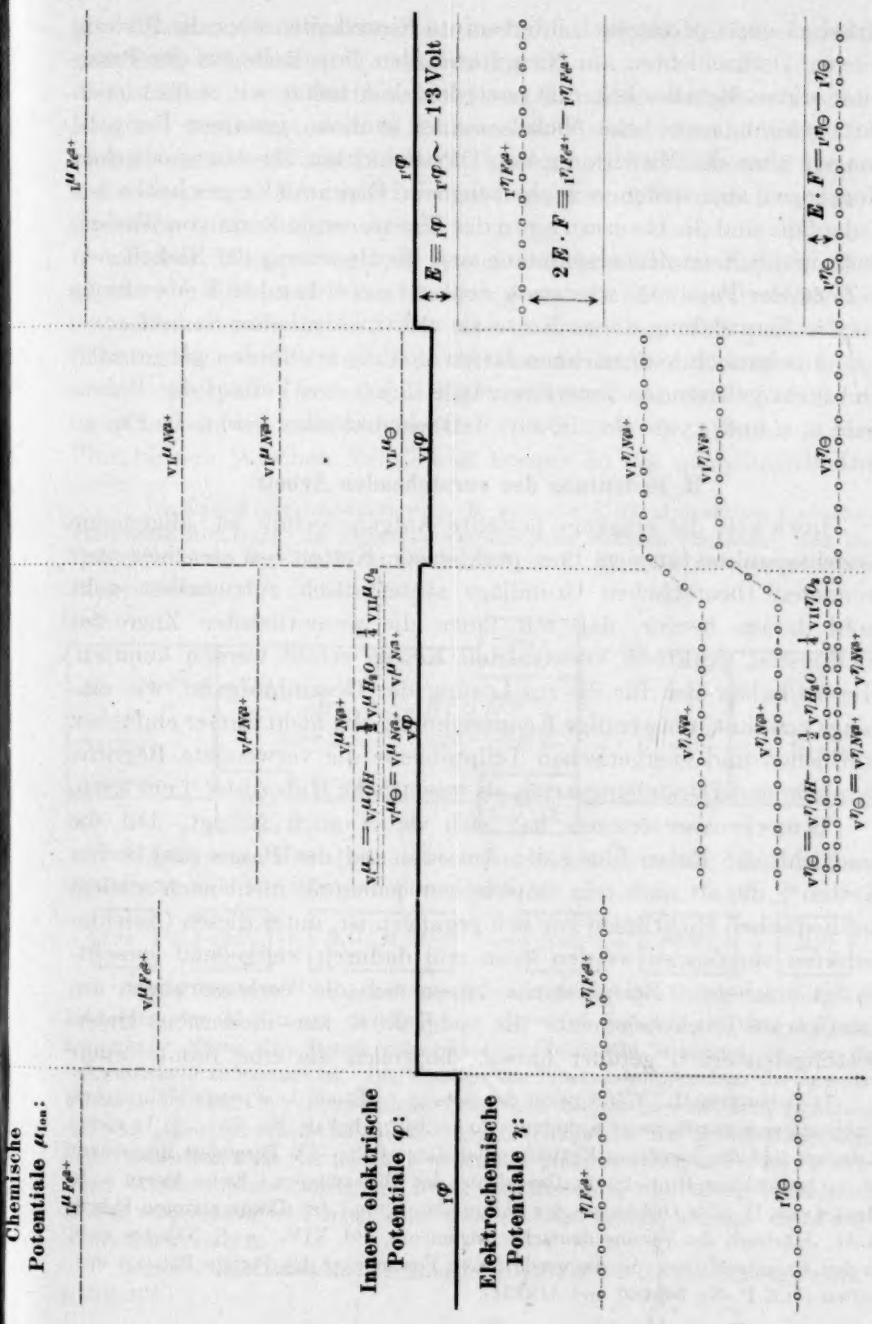
$$= \frac{1}{F}\left[-\underbrace{\tfrac{1}{2}\,{}_{\mathrm{I}}\mu_{Fe^{2+}} - {}_{\mathrm{I}}\mu_{\ominus}}_{} + \underbrace{\tfrac{1}{2}\,{}_{\mathrm{V}}\mu_{Fe^{2+}}}_{} \underbrace{(+\,{}_{\mathrm{V}}\mu_{OH^-}}_{} + \underbrace{2\,{}_{\mathrm{V}}\mu_{OH^-})}_{} + \underbrace{{}_{\mathrm{V}}\mu_{Ni^{2+}}}_{} \underbrace{(-\,3\,{}_{\mathrm{V}}\mu_{OH^-})}_{} - {}_{\mathrm{V}}\mu_{Ni^{2+}}\right]$$

$$= \frac{1}{F}\left[\quad -\tfrac{1}{2}\,{}_{\mathrm{I}}\mu_{Fe} \quad + \quad \tfrac{1}{2}\,{}_{\mathrm{II}}\mu_{Fe(OH)_2} \quad + \quad {}_{\mathrm{IV}}\mu_{Ni(OH)_2} \quad - \quad {}_{\mathrm{III}}\mu_{Ni(OH)_3} \quad\right] = \frac{1}{F}\cdot \mathfrak{R}$$

Reaktionsschema:

I		III		II		IV
$\frac{1}{2}\,Fe$	+	$Ni(OH)_3$	$\longrightarrow$	$\frac{1}{2}\,Fe(OH)_2$	+	$Ni(OH)_2$

; $\mathfrak{R} \sim -30$ kcal


Chemische Potentiale μ_{Ion}:
Innere elektrische Potentiale φ:
Elektrochemische Potentiale η:
$E \equiv {}_1\varphi - {}_1\varphi\sim = -1{\cdot}3$ Volt
$2E \cdot F \equiv {}_1\eta^{Fe^{3+}} - {}_1\eta^{Fe^{2+}}$
$E \cdot F = {}_1\eta^{\ominus} - {}_1\eta^{\ominus}$

Arbeiten von COLOMBIER[1]) interessante Einzelheiten über die Bildung solcher Deckschichten am Nickel und über ihre Rolle bei der Passivität dieses Metalles bekannt geworden sind, halten wir es doch noch für verfrüht, auch beim Nickelsammler ähnliche, genauere Betrachtungen über die Mitwirkung von Oxydschichten bei den anodischen Vorgängen anzustellen, wie es oben beim Bleisammler geschehen ist. Jedenfalls sind die Hemmungen der Elektronen in Form von Wasserstoff- und Sauerstoffüberspannung und die Hemmung der Nickelionen in Form der Passivität wiederum von entscheidender Bedeutung für die Verwendung dieser Kette als elektrochemischer Sammler.

Anschaulich kennzeichnen lassen sich die erwähnten gehemmten und nicht gehemmten Ionenübergänge durch den Verlauf der Potentiale μ, φ und η, wie ihn, in zum Teil schematischer Form, die Fig. 10 enthält.

H. Bedeutung der vorstehenden Arbeit.

Inwieweit die eingangs gestellte Aufgabe erfüllt ist, allgemeine Gesichtspunkte für den Bau praktischer Ketten auf der hier verwendeten theoretischen Grundlage systematisch aufzustellen, geht wohl daraus hervor, daß mit ihnen die wesentlichsten Züge der wichtigsten, praktisch verwendeten Ketten erfaßt werden konnten. Hierbei haben sich für die zur Lösung der Gesamtaufgabe, wie eingangs erwähnt, notwendige Kennzeichnung der nicht immer einfachen stofflichen und energetischen Teilprobleme die verwendete Begriffe, Symbole und Darstellungsarten als wesentliche Hilfsmittel[2]) erwiesen.

Bemerkenswerterweise hat sich dabei auch gezeigt, daß die geschichtliche Entwicklung der Auswahl und des Baues praktischer Ketten[3]), die oft nach rein empirischen, jedenfalls nicht nach solchen methodischen Richtlinien vor sich gegangen ist, unter diesen Gesichtspunkten verstanden werden kann und dadurch weitgehend gerechtfertigt erscheint. Beispielsweise lassen sich die Verbesserungen am LECLANCHÉ-Trockenelement, die schließlich zur modernen Hochleistungsbatterie[4]) geführt haben, darstellen als eine immer mehr

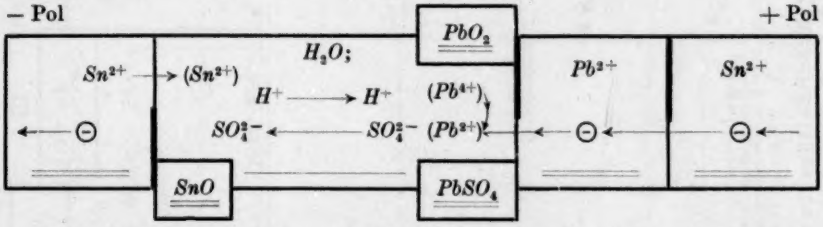
[1]) COLOMBIER, L., L'état passif des métaux. — Étude de la passivité du nickel. Publications scientifiques et techniques du ministère de l'air, No. 82. [2]) In vielen Arbeiten sind die jeweiligen Ketten unklar dargestellt. [3]) Besonders interessant ist in historischer Hinsicht die Geschichte des Bleisammlers. Siehe hierzu z. B. BECKMANN, H., Zur Geschichte des Akkumulators und der Akkumulatoren-Fabrik A.-G. Jahrbuch des Vereins deutscher Ingenieure, Bd. XIV. [4]) Näheres z. B. in den Patentschriften, die die wesentlichen Fortschritte der Pertrix-Batterie enthalten (D.R.P. Nr. 360660 und 413934).

vervollkommnete Anpassung an die für fast ideale Ketten oben aufgestellten, allgemeinen Voraussetzungen.

Darüber hinaus dürften, von dieser Grundlage ausgehend, weitere Fragen[1]) bearbeitet werden können. So bieten vielleicht diese Darlegungen gewisse Winke für die Verbesserung schon bekannter Ketten z. B. Gasketten, Brennstoffelemente usw.) und für den Bau neuer, praktisch verwendbarer Ketten.

Ferner bringen die auf Grund der besonderen Eigenschaften oxydischer Hilfsphasen verständlich gemachten Potentialverhältnisse beim Bleisammler (siehe S. 42) eine gewisse, zum Teil quantitative Klärung der metallischen Passivität an diesem besonders gut untersuchten Beispiel. Denn der in Fig. 8 und 9 zum Ausdruck kommende Unterschied der elektrochemischen Potentiale der Plumbo- bzw. Plumbiionen zwischen Metall und Lösung ist ein quantitatives, an-

[1]) Im Trockenzinnsammler z. B. wird die S. 39, Anmerkung 1 erwähnte irreversible Auflösung des negativen Sammlerpoles dadurch vermieden, daß eine *Sn*-Elektrode als negative Elektrode benutzt wird. Es ergibt sich also folgendes Phasenschema:



Sn geht wegen Hydrolyse des $SnSO_4$ in *SnO* über, so daß man das Reaktionsschema wohl wie folgt formulieren kann:

$$Sn + PbO_2 + H_2O;\ H_2SO_4 \longrightarrow SnO + PbSO_4 + H_2O$$

Die in Abschnitt G, I geforderte „Formerhaltung" der Elektroden (hier Verhinderung des Abblätterns des *SnO* vom *Sn*) wird dadurch erreicht, daß eine keramische Masse den Raum zwischen den Elektroden einnimmt, in der die Schwefelsäure aufgesaugt ist. Die Vorzüge des Trockenzinnsammlers, der von der Firma Le Carbone Co., Gennevilliers, Frankreich hergestellt wird, sind geringeres Gewicht gegenüber einem Bleisammler gleicher Kapazität und größere Lagerfähigkeit. Außerdem kann der Sammler wegen des praktisch völligen Fehlens irreversibler Wasserstoffentwicklung bei Ruhe und Entladung vollständig verschlossen und in umgekehrter oder irgendeiner anderen Lage benutzt werden. Siehe auch S. 37, Anmerkung 2.

Angaben über einen *Zn* | *Ni*-Sammler (Drumm-Zelle) siehe Chem. Fabrik 7 (1934) 102.

schauliches Maß der hier vorliegenden Passivität des Bleies. Wahrscheinlich wird die Übertragung dieser Vorstellungen auf ähnliche Mehrphasensysteme: Metall/Deckschicht (meist Metalloxydschicht)/Metallsalzlösung auch unsere allgemeinen Kenntnisse über die metallische Passivität wirksam fördern können, die ja schon längst in Zusammenhang mit Oxydschichten gebracht wird.

Schließlich erscheinen uns auch für die Lokalstromtheorie[1]) und für Korrosionsfragen die obigen Betrachtungen von Bedeutung, vor allem die auf S. 45 erwähnten, innerhalb der Deckschichten unter Umständen auftretenden, elektrischen Potentialdifferenzen, die in solchen Systemen zusätzlich, d. h. außer den gewöhnlichen Galvanipotentialen vorkommen.

[1]) Vgl. hierzu die Aussprache zum Bunsen-Vortrag von W. J. Müller, Graz 1937 (Z. Elektrochem. **43** (1937) 569).

Erlangen, Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität.
30. Juli 1937.

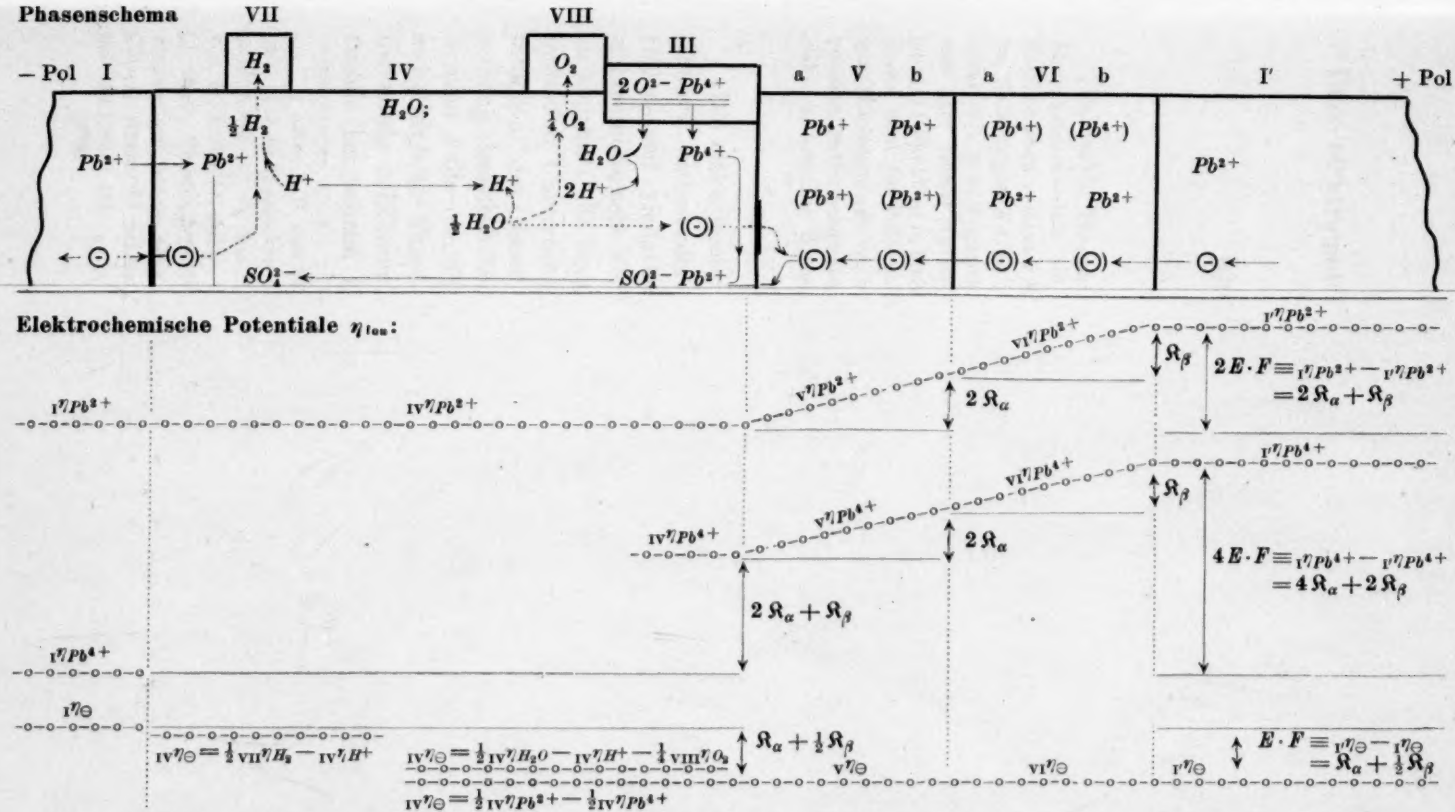


Fig. 9. Phasenschema des Bleisammlers einschließlich Oxydschichten und möglicher schematischer Verlauf der Potentiale μ, φ und η, insbesondere in den Oxydphasen. (Punktierte Pfeile geben gehemmte Vorgänge an.)

schauliches Maß der hier vorliegenden Passivität des Bleies. Wahrscheinlich wird die Übertragung dieser Vorstellungen auf ähnliche Mehrphasensysteme: Metall/Deckschicht (meist Metalloxydschicht)/Metallsalzlösung auch unsere allgemeinen Kenntnisse über die metallische Passivität wirksam fördern können, die ja schon längst in Zusammenhang mit Oxydschichten gebracht wird.

Schließlich erscheinen uns auch für die Lokalstromtheorie[1]) und für Korrosionsfragen die obigen Betrachtungen von Bedeutung, vor allem die auf S. 45 erwähnten, innerhalb der Deckschichten unter Umständen auftretenden, elektrischen Potentialdifferenzen, die in solchen Systemen zusätzlich, d. h. außer den gewöhnlichen Galvanipotentialen vorkommen.

[1]) Vgl. hierzu die Aussprache zum Bunsen-Vortrag von W. J. Müller, Graz 1937 (Z. Elektrochem. **43** (1937) 569).

Erlangen, Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität.
30. Juli 1937.

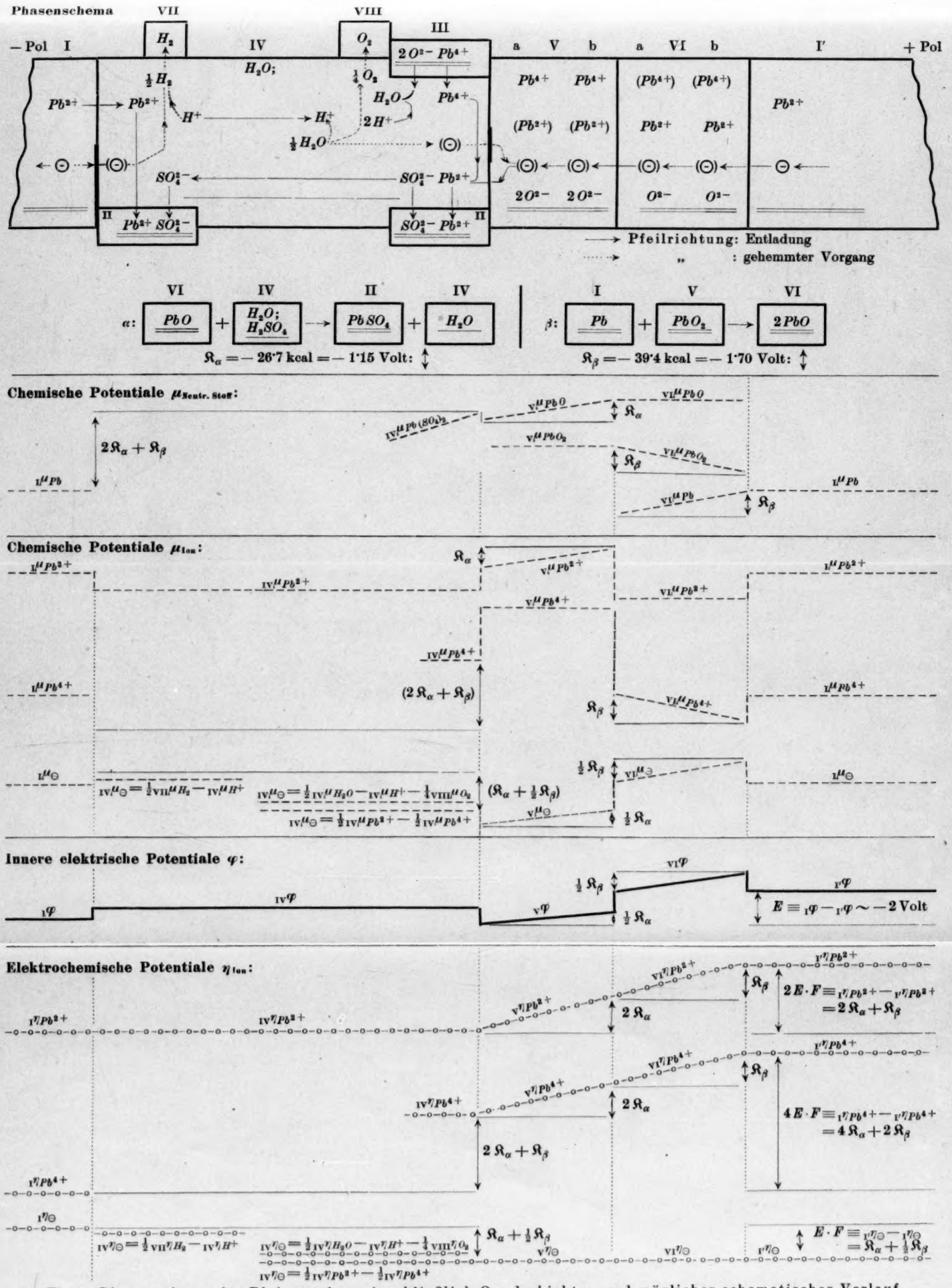


Fig. 9. Phasenschema des Bleisammlers einschließlich Oxydschichten und möglicher schematischer Verlauf der Potentiale μ, φ und η, insbesondere in den Oxydphasen. (Punktierte Pfeile geben gehemmte Vorgänge an.)

Über elektromotorische Kräfte zwischen Glas und Salzen im Schmelzfluß.

Von

Béla v. Lengyel und Anna Sammt.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 8. 37.)

Es werden Phasengrenzkräfte zwischen Glas und Alkaliionen enthaltenden Bleichloridschmelzen auf 550° C gemessen. Natriumglas verhält sich gegenüber Natriumionen von einer Konzentration 10^{-4} Mol/100 g $PbCl_2$ an als Na-Elektrode. Im Falle reines K-Glas gegen K-Ionenschmelze verläuft das Potential ebenfalls linear mit dem Logarithmus der Konzentration, die Potentialdifferenz erweist sich aber kleiner als die nach der NERNSTschen Theorie berechnete. Li-Ketten geben Li-Funktion in kleinen Konzentrationsbereichen, in größeren Li^+-Konzentrationen wird die Potentialänderung größer als die berechnete. Die Untersuchung von Mischsystemen ergibt, daß immer das Ion mit kleinerem Atomgewicht die potentialbestimmende Rolle übernimmt. Es existiert ein Zusammenhang zwischen elektromotorischer Wirksamkeit und Beweglichkeit der Ionen im Glase.

Problemstellung.

Die elektromotorischen Kräfte, die zwischen Glas und flüssiger Phasen, insbesondere wässerigen Lösungen auftreten, sind schon Gegenstand vielfacher Untersuchung gewesen[1]), ohne jedoch das elektromotorische Verhalten des Glases theoretisch einwandfrei deuten zu können[2]). Es konnte in neuerer Zeit aus einer großen Zahl systematischer Untersuchungen festgestellt werden, daß die „Elektrodenfunktion" des Glases in erster Linie durch die chemische Zusammensetzung desselben bedingt ist[3]). Die Potentialbildung zeigt aber in keinem Falle den Charakter eines normalen Phasengrenzpotentials zwischen fester Phase und Lösung, da die elektromotorische Betätigung der einzig denkbaren Natriumionen in der Glasphase laut den Versuchen bei keinem Elektrodentyp zum Vorschein kommt. Daraus

[1]) Siehe z. B. das Sammelreferat von K. SCHWABE (Z. Elektrochem. **41** (1935) 680) über die Glaselektrode, wo die ausgiebige Literatur bis etwa Ende 1934 berücksichtigt ist. [2]) Aus den theoretischen Deutungsversuchen seien die Arbeiten von M. DOLE (J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 4260), P. GROSS und O. HALPERN (J. chem. Physics **2** (1934) 136), M. DOLE (J. chem. Physics **2** (1934) 862) hervorgehoben, welche aber nur auf das Verhalten eines gewissen Glastypes (weiche Gläser) Rücksicht nehmen. [3]) v. LENGYEL, B. und BLUM, E., Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 461.

folgt, daß zu den theoretischen Erklärungsversuchen spezielle Annahmen gemacht werden müssen, welche sich — seien Adsorptions- oder Diffusionsvorgänge als Deutungsmöglichkeiten der Potentialbildung herangezogen — jedenfalls nur auf die Oberflächenschicht des Glases beziehen; von der Einstellung eines wahren elektrisch-thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen den beiden Phasen kann wohl nicht die Rede sein.

Diese Sachlage ist keinesfalls überraschend, wenn man bedenkt, daß der hohe elektrische Widerstand des Glases bei gewöhnlichen Temperaturen die Einstellung eines inneren thermodynamischen Gleichgewichtes schon von vorherein unwahrscheinlich macht. Es gelten sogar Bedenken dafür, ob es überhaupt einen Sinn habe, im Falle des glasigen Zustandes — wenigstens an vom Umwandlungspunkt entfernten, niederen Temperaturen — von einer thermodynamischen definierten Phase zu sprechen[1]).

Mit Hinblick auf das Problem der Glaselektrode erschien uns demnach zweckmäßig, das elektromotorische Verhalten des Glases unter solchen Umständen zu studieren, welche die Einstellung des Phasengleichgewichtes ermöglichen. Als solche kommen in erster Linie erhöhte Temperaturen in Betracht. Bei den günstig erscheinenden Temperaturen von mehreren hundert Grad C muß aber naturgemäß auf die Verwendung von wässerigen Lösungen als flüssige Phase verzichtet und auf geschmolzene Elektrolyte übergegangen werden. Diese Versuchsbedingungen haben auch den Vorteil, daß sie die Ausbildung einer Quellschicht auf der Glasoberfläche ausschließen, welche sich als Adsorptionsschicht im Falle wässeriger Lösungen komplizierend geltend macht.

Über Glasketten mit geschmolzenen Salzen als Elektrolyt liegen in der Literatur nur spärliche Daten vor. Bei einer Untersuchung über Bildungs- und DANIELL-Ketten im Schmelzfluß fanden GRUBE und RAU[2]), daß zwischen Glas und Schmelzfluß erhebliche Potentialdifferenzen auftreten können; die Erscheinung wurde aber nicht weiter verfolgt. Ein etwas ergiebigeres Material stammt aus den Messungen von ELKINS und FORBES[3]), welche direkt Glaspotentiale untersucht haben, jedoch mit einem Glas unbekannter Zusammensetzung und

---

[1]) SIMON, F., Z. anorg. allg. Chem. **203** (1931) 219. [2]) GRUBE, G. und RAU, E. A., Z. Elektrochem. **40** (1934) 352. [3]) ELKINS, H. B. und FORBES, G. S., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 3250.

ausschließlich in Salzgemischen, wodurch die Erscheinungen kompliziert wurden.

In der vorliegenden Arbeit werden die Glaspotentiale im Schmelzfluß unter möglichst einfachen Verhältnissen untersucht, demgemäß wird mit größtenteils selbst hergestellten Gläsern bekannter Zusammensetzung gearbeitet und im Schmelzfluß nur eine einzelne elektromotorisch wirksame Ionenart verwendet.

Versuchsanordnung.

Auswahl der Glaszelle. Bei der Zusammenstellung der Glaskette mußten wir auf verschiedene Umstände Rücksicht nehmen. Es war eine Vorbedingung des Erfolges, daß das als „Lösungsmittel" zu betrachtende Salz selber auf das Glas keine Wirkung ausübe und mit dem Glas keine irreversiblen Reaktionen eingehe. Die letztere Gefahr bestand um so mehr, da bekanntlich eine Reihe von Ionen in das Glas einwandern und seine Struktur beeinflussen können.

Es zeigte sich $PbCl_2$, als ein geeignetes Lösungsmittel, welches zwischen 500° und 600° C ohne Zersetzung sich in geschmolzenen Zustand halten läßt, das Glas auch während längerer Zeit nicht angreift und — nach Vorversuchen — die Potentialmessung nicht stört. Die untersuchten Alkalisalze mischen sich gut mit $PbCl_2$.

Das Glas war einerseits ein reines Natronglas der Firma Schott und Genossen[1]), andererseits verwendeten wir selbst eingeschmolzene reine *Na*-, *K*-Gläser und *Na*-, *Li*-Mischgläser. Die Gläser wurden in Mengen von etwa 200 g aus den entsprechenden Komponenten (SiO_2, Na_2CO_3, K_2CO_3, $CaCO_3$, H_3BO_3, $Al(OH)_3$ usw.) hergestellt.

Die gut vermischte, pulverförmige Ausgangssubstanz wurde in einen Platintiegel gebracht und bis zum Erreichen einer guten Homogenisation auf etwa 1200° C gehalten. Dann wurden mit Hilfe einer Porzellanpfeife aus der Schmelze Rohre gezogen, welche zur Formung des Versuchsgefäßes dienten.

Es wurde folgende Kette gemessen:

$$Pb \,|\, PbCl_2,\ \text{Alkalisalz}\ (c) \,|\, \text{Glas} \,|\, PbCl_2,\ \text{Alkalisalz}\ (c_x) \,|\, Pb.$$

Wenn man in dieser Kette die Konzentration des rechtsstehenden

[1]) Für die kostenlose Überlassung des Glases sprechen die Verfasser der genannten Firma ihren besten Dank aus.

Alkalisalzes ändert, entspricht die Änderung der EMK der Potentialänderung in der Doppelschicht Glas | Schmelze, vorausgesetzt, daß die Änderung der Alkalikonzentration das Potential der rechtsstehenden Bleielektrode nicht beeinflußt.

Der Einfluß der Alkalisalze, speziell des Kaliumchlorids auf das Potential der Bleichloridbildungskette wurde von HILDEBRAND und RUHLE[1]) untersucht, die fanden, daß ein *KCl*-Gehalt von etwa 0·05 Molenbruch bei 500° C das Potential der Bildungskette nur um 4·5 mV ändert; aus dieser Gesamtänderung fällt auf die Bleielektrode im Mittelwert nur 2·25 mV. Obwohl für *Na*- und *Li*-Ionen keine unmittelbaren Meßwerte zur Verfügung stehen, ist es überaus wahrscheinlich, daß ihr Einfluß in derselben Größenordnung steht.

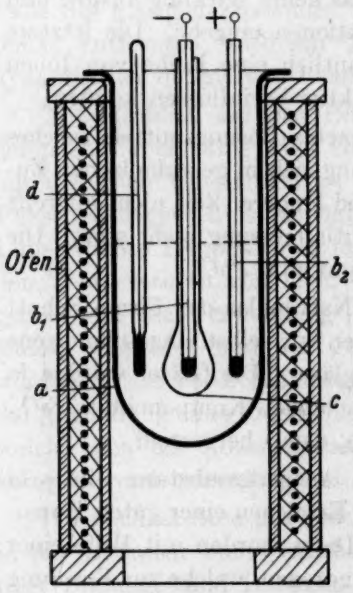


Fig. 1.

Da die von uns gemessenen höchsten Alkalikonzentrationen unter dem oben angegebenen Werte bleiben, oder ihn höchstens erreichen, konnten wir die Potentialänderung der Bleielektrode vernachlässigen. Dementsprechend betrachteten wir die gemessenen gesamten Potentialänderungen während der Konzentrationsänderung als solche, die an der Grenze Glas | Schmelze auftreten.

Zusammenstellung der Kette. Die Versuchseinrichtung ist in Fig. 1 dargestellt und braucht wohl nicht weiter erklärt zu werden. In der Figur bedeuten: *a* Behälter, b_1 und b_2 Bleielektroden, *c* Versuchsgefäß, *d* Thermometer. Gefäß *c* enthielt im allgemeinen etwa 200 g $PbCl_2$ und 0·01 g Alkalisalz (*NaCl*). Die Alkalimenge im äußeren Raum wurde variiert.

Für die Bleielektroden fanden wir die in der Figur dargestellte Form als am besten geeignet. Am Boden eines schmalen, unten zugeschmolzenen DURAN-Rohres befand sich geschmolzenes Blei, in das ein Molybdändraht tauchte. Das Blei wurde mit der Salzschmelze überschichtet, die Verbindung zwischen Elektrodenraum und Versuchsraum stellte ein kleines Loch in der Wandung des Elektrodengefäßes her. Die so hergestellten Elektroden zeigten in derselben Schmelze auch nach längerem Stehen keine nennenswerte Potentialdifferenz.

[1]) HILDEBRAND, J. H. und RUHLE, G. C., J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 722.

Die Messung der EMK geschah mit Hilfe der bekannten statischen Methode, mit einem DOLEZALEKschen Binantenelektrometer als Nullinstrument (Empfindlichkeit bei einem Skalenabstand von etwa 2 m 1 mV pro Millimeter) und einem WOLFFschen Kompensationsapparat.

Resultate.

Natriumketten. Es erschien zunächst sinngemäß, das Verhalten von reinem Natriumglas gegenüber *Na*-Ionen zu untersuchen. In diesem Falle ist nämlich ein solches Zweiphasensystem verwirklicht, in dem das *Na*-Ion als potentialbestimmender Faktor betrachtet werden muß[1]), falls sich das Glas anderen festen ionenleitenden Elektrolyten analog verhält.

Vor allem wurde ein SCHOTTsches Natronglas verwendet, das folgende Zusammensetzung hatte: unter 10%: Al_2O_3, Na_2O, As_2O_3; über 10%: SiO_2, B_2O_3.

Anfangs enthielt der Außenraum überhaupt keine Natriumionen. In diesem Falle zeigte die Kette ein um 500 mV schwankendes, vom Glasindividuum etwas abhängiges Potential. Dann wurden in das Gefäß *a* sukzessive größere Mengen von *Na*-Ionen eingeführt, bei jeder Konzentrationsstufe die Temperaturkurve des Potentials aufgenommen und aus dieser Kurve der dem 550° C entsprechende Potentialwert entnommen. Dieses Verfahren erwies sich nützlich, da der Ofen nur äußerst schwer genau auf einer bestimmten Temperatur zu halten war.

Die Einführung von äußerst kleinen Natrium-Ionenmengen geschah folgendermaßen: Wir tauchten in die äußere Schmelze eine enge Epruvette aus reinem Natronglas ein. In diese Epruvette füllten wir eine Natriumchlorid enthaltende Bleichloridschmelze, setzten eine Hilfselektrode ein und elektrolisierten in solcher Richtung, die einem Übertritt von *Na*-Ionen aus der Glaswand in die Schmelze des Gefäßes *a* entspricht. Da das FARADAYsche Gesetz für die Leitfähigkeit des Glases gültig ist[2]), konnten wir aus der gemessenen Strommenge die Menge der eingewanderten Natriumionen berechnen. Auf diese Weise konnten wir *Na*-Ionen mit einer absoluten Genauigkeit von etwa 10^{-6} g bequem einführen.

In größeren Konzentrationen (etwa von einigen Hundertstel Gramm an) wurde das Natriumion in der Form von *NaCl* einfach durch Einwaage eingetragen.

---

[1]) Es ist mehrfach bewiesen worden, daß Natronglas eine reine *Na*-Ionenleitfähigkeit zeigt, siehe z. B.: KRAUS, C. A. und DARBY, E. H., J. Amer. chem. Soc. 44 (1922) 2783. [2]) Z. B.: KRAUS, C. A. und DARBY, E. H., loc. cit.

Es sind in Tabelle 1 die Meßresultate eines willkürlich herausgegriffenen Versuches dargestellt. In der Tabelle bedeuten I die einzelnen Konzentrationsstufen, mA die Intensität des elektrolisierenden Stromes in Milliamperen, t die Dauer der Elektrolyse in Sekunden, Coul die Zahl der durchgegangenen Coulombs, $NaCl$ die eingewogene $NaCl$-Menge in Grammen, Na^+ den gesamten Natriumiongehalt[1]), C die Natriumionenkonzentration in Mol pro 100 g $PbCl_2$ und EMK die elektromotorische Kraft in Millivolt.

Tabelle 1.

I	mA	t	Coul	$NaCl$	Na^+	C	log C	EMK $_{550°C}$
a	—	—	—	—	—	0	$-\infty$	450
b	12·6	50	$6{\cdot}42 \cdot 10^{-1}$	—	$1{\cdot}53 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}04 \cdot 10^{-6}$	$-5{\cdot}52$	445
c	12·2	100	1·22	—	$2{\cdot}90 \cdot 10^{-4}$	$8{\cdot}83 \cdot 10^{-6}$	$-5{\cdot}06$	430
d	18·3	510	9·25	—	$2{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}28 \cdot 10^{-5}$	$-4{\cdot}23$	374
e	18·8	3600	67·7	—	$1{\cdot}62 \cdot 10^{-2}$	$3{\cdot}76 \cdot 10^{-4}$	$-3{\cdot}42$	265
f	—	—	—	0·1	$3{\cdot}93 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}15 \cdot 10^{-3}$	$-2{\cdot}94$	196
g	—	—	—	0·3	$8{\cdot}04 \cdot 10^{-2}$	$3{\cdot}48 \cdot 10^{-3}$	$-2{\cdot}46$	119
h	—	—	—	1·0	$3{\cdot}93 \cdot 10^{-1}$	$1{\cdot}13 \cdot 10^{-2}$	$-1{\cdot}95$	34
i	—	—	—	1·5	1·16	$2{\cdot}30 \cdot 10^{-2}$	$-1{\cdot}64$	18

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß das Glas in hohem Maße auf die Änderung der Na-Ionenkonzentration anspricht, da die Zunahme der Konzentration um etwa vier Zehnerpotenzen eine Potentialänderung von ungefähr 430 mV verursacht. Da das angegebene Vorzeichen der EMK dem der äußeren Elektrode entspricht, wird die Glasoberfläche mit zunehmender Na-Ionenkonzentration positiver, das Potential ändert sich also im Sinne einer Natriumelektrode.

Die quantitativen Verhältnisse sind aus Fig. 2 zu entnehmen. In der Figur ist das Potential als Funktion von log c_{Na^+} dargestellt, mit dem ohne Na^+ gemessenen Wert als Nullpunkt. Der in der obigen Tabelle wiedergegebene Versuch ist als S_5 bezeichnet.

Die bekannte Nernstsche Gleichung ergibt für die Änderung des Elektrodenpotentials einer einwertigen Elektrode für eine Zehnerpotenz der Konzentrationsänderung bei der Versuchstemperatur 162 mV. Dieser Wert bestimmt die in die Figur eingezeichnete theoretische Gerade. Man ersieht daraus, daß das Glas von einer Konzentration von etwa 10^{-4} an sich als vollkommene Natriumelektrode verhält, die Meßpunkte liegen in guter Annäherung auf der

[1]) Der gesamte Natriumgehalt ergibt sich aus der Summe der neu eingetragenen und der schon vorhandenen Menge.

theoretischen Gerade. Oberhalb der Konzentration 10^{-1} (vgl. den Meßpunkt *i* der Tabelle) und unterhalb 10^{-4} zeigen sich Abweichungen, die Potentialänderung wird kleiner und in der Gegend von $5 \cdot 10^{-6}$ hört die potentialbildende Rolle der *Na*-Ionen vollkommen auf.

Das Zeichen von S_4 in der Fig. 2 stellt die Resultate eines anderen Versuches dar, welcher mit einem anderen Glasexemplar, sonst aber unter denselben Versuchsbedingungen durchgeführt wurde. Die Punkte liegen auf derselben Kurve, woraus folgt, daß die Ausbildung der Natrium-Elektrodenfunktion als eine gut definierte, von der Vorbehandlung unabhängige Eigenschaft des Glases zu betrachten ist.

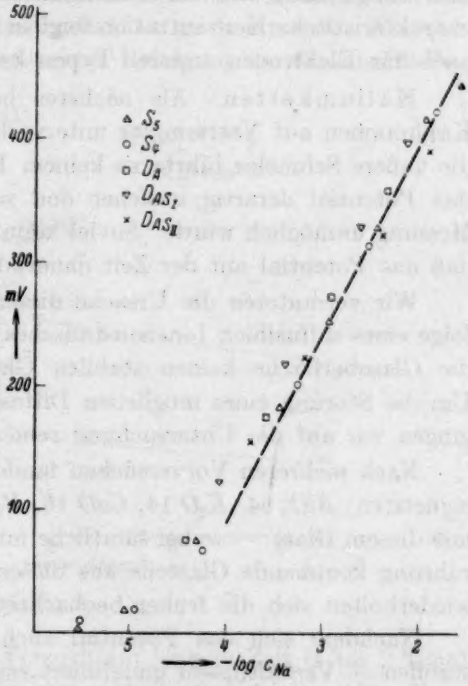


Fig. 2.

Um den Einfluß der Glaszusammensetzung auf das Potential zu prüfen, haben wir auch ein anderes, selbst hergestelltes Glas untersucht, dessen Zusammensetzung, in Molprozenten ausgedrückt, folgende war: SiO_2 75%, Na_2O 11%, B_2O_3 11%, Al_2O_3 3%[1]).

Die Resultate (in Fig. 2 als *Da* bezeichnet) liegen auf einer zur ersten etwas parallel verschobenen Geraden. Hier tritt also die potentialbestimmende Wirkung der Natriumionen ebenfalls auf, jedoch mit dem Unterschiede, daß die Elektrodenfunktion sich schon bei geringeren Konzentrationen auszubilden beginnt, wie dies eine Extrapolation der Kurve auf das Potential Null wahrscheinlich macht. Die Parallelverschiebung kann auf den Unterschied in der Zusammensetzung des Glases bzw. im elektrochemischen Potential der *Na*-Ionen zurückgeführt werden.

[1]) B_2O_3 wurde in Form von H_3BO_3 und Al_2O_3 als $Al(OH)_3$ eingetragen.

Die bisher besprochenen Meßresultate weisen darauf hin, daß das Glas im Bereiche der Versuchsbedingungen sich als ein solcher fester Elektrolyt verhält, dessen *Na*-Ionen sich mit den Ionen der flüssigen Phase in thermodynamischem Gleichgewicht befinden. In dieser Hinsicht ist also das Glas von den kristallinischen festen Elektrolyten nicht zu unterscheiden. Die *Na*-Ionen werden von einer Konzentration etwa 10^{-6} an potentialbestimmend, und diese Mindestkonzentration hängt auch von der Zusammensetzung des Glases ab. Diese charakteristische Konzentration liegt in einer Größenordnung, welche auch für Elektroden anderer Typen kennzeichnend ist[1]).

Kaliumketten. Als nächstes haben wir die Wirkung der Kaliumionen auf Natriumglas untersucht. Eine Zugabe von *KCl* in die äußere Schmelze führte zu keinem Potentialsprung, machte aber das Potential derartig unsicher und zeitlich veränderlich, daß die Messung unmöglich wurde. Soviel konnte jedoch festgestellt werden, daß das Potential mit der Zeit dauernd abnimmt.

Wir vermuteten die Ursache dieser Erscheinung darin, daß infolge eines diffusiblen Ionenaustausches zwischen Glas und Schmelze die Glasoberfläche keinen stabilen Gleichgewichtszustand erreicht. Um die Störung eines möglichen Diffusionsvorganges auszuschalten, gingen wir auf die Untersuchung reiner Kaliumgläser über.

Nach mehreren Vorversuchen fanden wir folgendes Glas am geeignetsten: SiO_2 64, K_2O 14, CaO 16, B_2O_3 6 Molproz. Bei Versuchen mit diesem Glase — wobei sämtliche mit der Kaliumschmelze in Berührung kommende Glasteile aus diesem Glase hergestellt waren — wiederholten sich die früher beobachteten Erscheinungen.

Nachdem sich das Potential auch bei diesen — für *K*-Ionen stabilen — Verhältnissen undefiniert zeigte, mußten wir folgern, daß die Kaliumionen keine potentialbestimmende Wirkung ausüben. Es lag der Gedanke nahe, daß die Störungen noch immer von den geringen Mengen von Natriumionen herrühren, die infolge der unvermeidlichen Verunreinigung der Ausgangssubstanzen (Quarzsand) im Glase vorhanden sind, und durch Austauschdiffusion in dauernd veränder-

[1]) Es erscheint vielleicht auffallend, daß das Glas der — nur für ideale Lösungen gültigen — Nernstschen Gleichung folgt, obwohl im gegebenen Falle sehr hohe ionale Konzentrationen herrschen. Dies wird aber verständlich, wenn man bedenkt, daß neben der hohen ionalen Konzentration des $PbCl_2$ die der *Na*-Ionen zu vernachlässigen sind und infolgedessen der Aktivitätskoeffizient des Na^+ sich mit der Konzentration derselben nicht ändert.

licher Menge in die Schmelze überwandern. Dafür sprach auch, daß schon ganz geringe, der Kaliumschmelze zugesetzte *NaCl*-Mengen die zeitliche Änderung des Potentials sofort aufhoben und weitere Zusätze von Na^+ eine regelmäßige *Na*-Funktion ergaben.

Um die vermuteten Verunreinigungsvorgänge mit voller Sicherheit zu eliminieren, haben wir folgenden Weg eingeschlagen. Es ist bekannt, daß es möglich ist, die wanderungsfähigen Ionen der Glasoberfläche durch Diffusion mit Kaliumionen auszutauschen und auf diese Weise zu reinen Kaliglasoberflächen zu kommen[1]). Wir verwendeten diesen Diffusionsvorgang zur Reinigung der Glasoberfläche,

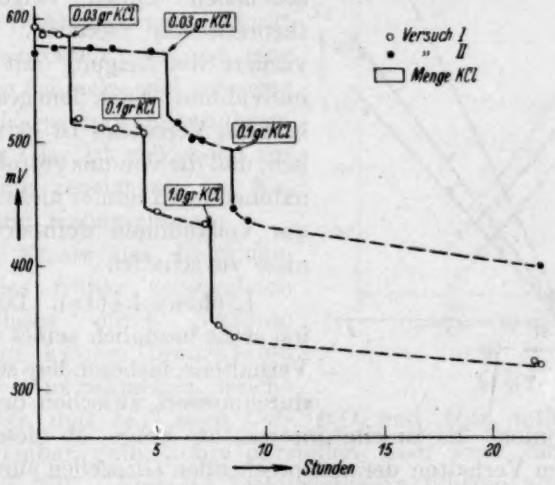


Fig. 3.

indem wir das Glas vor dem Versuch auf längere Zeit (1 bis 2 Tage) in einer Kaliumionenschmelze stehen ließen. Nachdem die Oberflächenschicht des Glases sich vollkommen in Kaliumglas umgewandelt hat, wurde das Röhrchen zur Messung herangezogen.

Nach dieser Behandlung war die Kette schon meßbar, obwohl noch immer ein Gang des Potentials zu bemerken war, der auch durch mehrmaliges „Auskochen" nicht zum Verschwinden gebracht werden konnte. Das Einführen von Kaliumchlorid verursachte einen

[1]) v. Lengyel, B., Z. physik. Chem. **164** (1933) 295. Auf die Methode des Einelektrolysierens fremder Ionen in das Glas haben wir verzichtet, da auf diese Weise nur ganz dünne Schichten ohne Gefahr des Zerspringens herzustellen sind; Li^+ ist überhaupt nicht einführbar ohne Korrosion der Oberfläche.

gut feststellbaren Potentialsprung. Die Verhältnisse sind an Hand zweier Versuche in Fig. 3 veranschaulicht, welche den zeitlichen Ablauf des Potentials darstellt. Die senkrechten Kurventeile entsprechen den *KCl*-Einwaagen, die eingewogenen Mengen sind in der Figur angegeben.

Aus der Summe der senkrechten Kurventeile ist eine Konzentrationspotentialkurve zu entwickeln[1]). Das Resultat zeigt Fig. 4. Man ersieht daraus, daß ein logarithmisch-linearer Zusammenhang vorhanden ist, obwohl die Neigung der Geraden kleiner ausfällt als die der (mit durchbrochenen Linien eingezeichneten) theoretischen Geraden. Außerdem variiert die Neigung mit dem Glasindividuum. Nach dem gesamten Verlauf des Versuches ist es wahrscheinlich, daß die von uns getroffenen Maßnahmen noch immer nicht ausreichen, um vollkommen definierte Verhältnisse zu schaffen.

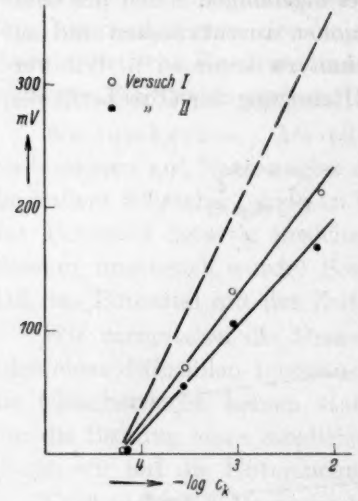


Fig. 4.

Lithiumketten. Das Natriumion steht bezüglich seines chemischen Verhaltens, insbesondere seines Ionendurchmessers zwischen dem Kalium- und Lithiumion. Es ist eine interessante Frage, ob diese Mittellage auch in dem Verhalten der entsprechenden Glaszellen zum Ausdruck kommt.

Vor allem untersuchten wir die Wirkung von *Li*-Ionen auf Natriumglas, in Analogie mit unserem ersten Versuch mit Kalium. Das Resultat war ein völlig anderes. Schon die erste *Li*-Salzmenge (0·01 g $LiCO_3$) verursachte eine Potentialverminderung von über 140 mV[2]). Dieses Potential zeigte — nur im Falle ganz kleiner eingeführten Li^+-Mengen — einen Rückgang von einigen Millivolt, der nach einiger Zeit zum Stillstand kam. Auf diese, zum Verständnis

[1]) Im Falle von Versuch 2 ist ein dritter, zu 1·0 g *KCl* gehörender, aber nach 30 Stunden erfolgter Potentialsprung in der Figur nicht enthalten. [2]) Daß dieser Effekt tatsächlich von dem Li^+ herrührt und nicht etwa von der Na^+ Verunreinigung des verwendeten Lithiumsalzes vorgetäuscht wird, wird dadurch bewiesen, daß die Verunreinigung des Lithiumsalzes einer so kleinen Menge Na^+ entspricht, daß diese (laut Fig. 2) das Potential höchstens um einige Millivolt ändern würde.

des gesamten Effektes wichtige Erscheinung werden wir später noch zurückkommen.

Die Einführung weiterer *Li*-Salzmengen war von beträchtlichen weiteren Potentialänderungen begleitet. Der gesamte Verlauf des Potentials ist in Fig. 5 als Versuch *S* dargestellt. Vor der Besprechung dieser Kurve teilen wir die Resultate sämtlicher Versuche mit, welche mit *Li* durchgeführt worden sind.

Leider gelang uns die Herstellung eines reinen Lithiumglases nicht. Abgesehen davon, daß das reinste, zur Verfügung stehende Lithiumsalzpräparat mit *Na* vereunreinigt war, ist eine *Li*-haltige Schmelze viel schwerer in den Glaszustand überzuführen, bzw. das Glas ist viel mehr zur Entglasung geneigt als die Natrium- und Kaliumgläser.

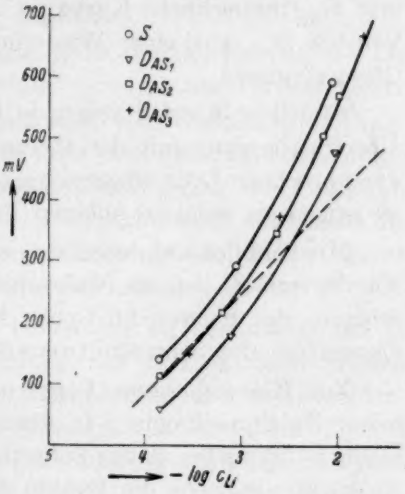


Fig. 5.

Ein Ersatz des Kaliumgehaltes des früher verwendeten Kaliumglases durch Lithium führte zu keinem brauchbaren Material. Aus Schmelzen, welche außer SiO_2 und Li_2O noch CaO, B_2O_3 und Al_2O_3 enthielten, ließen sich scheinbar gute Rohre darstellen, aber auch diese entglasten rasch bei 500°. Einfache Lithiumsilikate führten auch nicht zum Ziele, da ein hoher Li_2O-Gehalt ein sofortiges Entglasen mit sich zog und nach einer Verminderung des Li_2O-Gehaltes das Rohgemisch nicht zum Einschmelzen gebracht werden konnte[1]).

Diese Erfahrungen machten es aussichtslos, zu einem reinen Lithiumglas zu gelangen. Infolgedessen wandten wir uns zur Herstellung eines solchen Mischglases, in welchem das Natrium teilweise durch Lithium ersetzt wird. Wir stellten folgendes Glas her: SiO_2 75, Na_2O 10, Li_2O 1, B_2O_3 11, Al_2O_3 3 Molproz., in welchem also 9% des gesamten Alkaligehaltes in Form von *Li* vorhanden war. In diesem Glase zeigte das *Li* keinerlei störende Wirkung.

[1]) Eine Schmelze mit 87% SiO_2 und 13% Li_2O entglaste schon beim Ziehen und ein Gemisch entsprechend der Endzusammensetzung von 90% SiO_2 und 10% Li_2O konnte nicht mehr eingeschmolzen werden.

Dieses Mischglas verhielt sich in Li^+-haltigen $PbCl_2$-Schmelzen gleich dem reinen Natriumglase; seine Kurve ist in Fig. 5 als D_{AS_1} wiedergegeben. Wie ersichtlich, verlaufen die beiden Kurven parallel. Um die Glasoberfläche an *Li* anzureichern, verfuhren wir wie bei den Versuchen mit *K* und ließen das zu untersuchende Glas in *Li*-reichen Salzschmelzen längere Zeit stehen. Das Resultat stellt die mit D_{AS_2} und D_{AS_3} bezeichnete Kurve in Fig. 5 dar, wobei die Punkte von Versuch D_{AS_3} aus einer Wiederholung des Versuches an demselben Glase stammen.

Sämtliche Kurven zeigen in kleinen Konzentrationen eine gute Übereinstimmung mit der theoretischen Geraden (in der Figur als durchbrochene Linie eingezeichnet), von der Konzentration etwa 10^{-3} an neigen sie indessen höheren Potentialwerten zu.

Mit Hinblick auf denselben, an reinem Natriumglase gemessenen Kurvenverlauf, ist es wahrscheinlich, daß die außerordentliche Steigung der Kurven im Gebiet höherer Konzentrationen mit einer Eigenschaft der Schmelze zusammenhängt.

Zur Klärung dieser Frage untersuchten wir das Mischglas in reiner Natriumschmelze. In diesem Falle war von der Abweichung nichts wahrzunehmen, das Potential zeigte den normalen Verlauf einer *Na*-Elektrode (siehe die Punkte D_{AS_I} in Fig. 2).

Führten wir mit dem Mischglase eine Versuchsreihe in Schmelzen mit veränderter Na^+-, aber konstanten — obwohl geringen — Li^+-Konzentration (0·01 g $LiCO_3$) durch, so fanden wir im großen und ganzen den Kurvenverlauf einer Natriumelektrode, die Abweichung in höheren Konzentrationen kam nicht zum Vorschein (vgl. $D_{AS_{II}}$ in Fig. 2).

Die Versuche mit *Li* beweisen, daß das *Li* in kleinen Konzentrationen mit dem *Na* vollkommen gleichwertig ist, in größeren Konzentrationen zeigen sich aber Abweichungen, welche mit der *Li*-haltigen Schmelze zusammenhängen, da sie unabhängig sind von der Zusammensetzung des Glases und von der Anwesenheit geringer Lithiummengen in der Schmelze.

Zusammenfassung.

Aus den vorliegenden Versuchsdaten ist folgendes festzustellen:

Die Natriumketten bedürfen keiner besonderen Deutung. Natriumglas verhält sich *Na*-Schmelzen gegenüber als fester Elek-

trolyt, welcher — im Einklang mit der unipolaren *Na*-Ionenleitfähigkeit des Glases — auf die Änderung der *Na*-Ionenkonzentration im Sinne der NERNSTschen Gleichung anspricht. Die Elektrodenfunktion erscheint voll entwickelt von Konzentrationen an, welche in der Größenordnung von etwa 10^{-4} mol. Na^+ in 100 g $PbCl_2$ liegen, in Übereinstimmung mit anderweitigen Erfahrungen, die sich auf den Mechanismus der Potentialbildung beziehen.

Kein so klares Resultat liefern die Kaliumketten, die — bei linear-logarithmischen Potentialverlauf — nicht die Potentialwerte einer Kaliumelektrode erreichen und auch vom Glasindividuum abhängen. Die Kaliumversuche können aber auch nicht als vollkommen einwandfrei angesehen werden, da es ja uns nicht gelang, den Potentialgang in vollem Maße zu eliminieren. Dies verhinderte zwar nicht die Feststellung der Sprünge, weist aber doch darauf hin, daß wir keine eindeutig definierten Verhältnisse vor uns haben.

Bezüglich der Lithiumketten haben wir zu bemerken, daß in verdünnten Schmelzen die Ausbildung der *Li*-Elektrodenfunktion ohne Zweifel vor sich geht. Die Abweichungen in höheren Konzentrationen sind einer Eigenschaft der Schmelze zuzuschreiben. Formal könnte diese Abweichung dadurch gekennzeichnet werden, daß man eine Zunahme des Aktivitätskoeffizienten der *Li*-Ionen annimmt. Die Begründung dieser Annahme ist natürlich mit Schwierigkeiten verknüpft, da man über den Zustand von Elektrolyten im Schmelzflusse gar zu wenig weiß.

Was nun das Verhalten der verschiedenen Alkaliionen in Mischsystemen betrifft, so kann folgendes festgelegt werden. Im Falle gleichzeitiger Anwesenheit von K^+ und Na^+ kommen nur letztere zur elektromotorischen Wirksamkeit, wenn sie auch in viel geringerer Konzentration vorhanden sind als die ersteren. Dies folgt zweifellos aus den mit Kaliumketten gemachten Beobachtungen.

Andererseits üben die *Li*-Ionen — im krassen Gegensatz zu den *K*-Ionen — auch gegenüber reinem Natronglas und auch bei Vorhandensein von (geringen) Na^+-Mengen in der Schmelze eine potentialbildende Wirkung aus, woraus folgt, daß sie sogar die *Na*-Ionen übertreffen und eine *Na*-Glasoberfläche in eine *Li*-Elektrode umwandeln können.

Die entgegengesetzte Wirkungsweise der *K*- und *Li*-Ionen geht auch aus folgenden — scheinbar unwesentlichen — Beobachtungen

hervor. Wie schon erwähnt, führte die Zugabe von 0·01 g *KCl* in die reine $PbCl_2$-Schmelze in einer aus Natriumglas bestehenden Zelle zu keinem Potentialsprung, es trat aber sinkender Potentialgang ein, der die Messung unmöglich machte (siehe S. 62). Dieser Gang entsprach einer dauernd zunehmenden *Na*-Ionenkonzentration in der Schmelze; nach unserer Annahme kamen die *Na*-Ionen durch Diffusion aus der Glaswand in die Schmelze.

Ist diese Annahme richtig und steht die elektromotorische Wirksamkeit der *Li*-Ionen fest, dann muß bei der Einführung von kleinen *Li*-Ionenmengen das Potential — nach erfolgtem Sprung — einen verkehrten Gang aufweisen, da jetzt die Lithiumionen sich mit den Natriumionen der Glaswand durch Diffusion austauschen und daher die Konzentration der potentialbestimmenden Ionenart in der Schmelze abnimmt, während im ersteren Falle die in der Lösung herrschende Konzentration der potentialbestimmenden Natriumionen infolge desselben Vorganges sich vergrößert. Tatsächlich fanden wir den erwarteten Potentialgang (siehe S. 64), natürlich nur bei kleinen Lithiumkonzentrationen, bei welchen der geringe Verlust infolge der Diffusion im Vergleich zu der gesamten *Li*-Salzmenge noch nicht zu vernachlässigen ist. Damit scheint die Richtigkeit unserer Annahme über den Mechanismus des beobachteten Phänomens bewiesen zu sein.

Zusammenfassend kann man also feststellen, daß die untersuchten Alkaliionen sich nach zunehmendem Atomgewicht in eine Reihe ordnen lassen, deren einzelne Glieder immer auf Kosten des nächsten Gliedes von größerem Atomgewicht elektromotorisch tätig sind.

Da die Ionenbeweglichkeit im Glase in demselben Sinne abnimmt wie die potentialbildende Fähigkeit, kann man folgern, daß in der elektromotorischen Wirksamkeit immer der beweglichere Ion zur Wirkung kommt.

Ein solcher Zusammenhang ist durchaus denkbar. Es liegen Erfahrungen vor[1]), nach welchen die Diffusion des beweglicheren Ions aus Mischschmelzen (z. B. KNO_3—$NaNO_3$) in das Glas derart im Vordergrund steht, daß schon kleine Mengen des beweglicheren Ions den Übertritt des anderen, im Überschuß vorhandenen, völlig verhindern. Aus einer nur 1% $NaNO_3$ enthaltenden KNO_3-Schmelze treten z. B. nur die *Na*-Ionen in das Glas über, während aus reinem

[1]) v. Lengyel, B., Z. physik. Chem. loc. cit.

KNO_3 die K-Ionen ohne Schwierigkeit — obwohl mit einer kleineren Diffusionsgeschwindigkeit — in das Glas eindiffundieren.

Unsere Messungen stehen im Einklang mit diesen Beobachtungen und weisen somit auf die enge Beziehung zwischen dem Mechanismus der Potentialbildung und der Ionenbeweglichkeiten im Glase hin.

Die Verfasser sind dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. J. Gróh, für die freundliche Überlassung des Arbeitsplatzes zum wärmsten Dank verpflichtet.

Die Versuche wurden mit den Mitteln der Ungarischen Széchenyi-Gesellschaft zur Förderung der Naturwissenschaften durchgeführt. Für ihre Bewilligung sprechen wir auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

Budapest, Institut für experimentelle und physikalische Chemie
der Kgl. ung. Pázmány-Péter-Universität.

Über die Stärke der starken Mineralsäuren.

Von

H. v. Halban und M. Seiler.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 14. 10. 37.)

Photoelektrische Differenzmessungen der Extinktionen von Lösungen des α-Dinitrophenols mit Zusätzen von Perchloraten, Chloriden und Nitraten der Alkalimetalle einerseits, der freien Mineralsäuren andererseits (Konzentrationen zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ und $1 \cdot 10^{-2}$) führen zu folgenden Ergebnissen:

Die relativen Einflüsse der Salze auf die Dissoziationskonstante des Dinitrophenols sind unabhängig vom Kation. Die mit den Lösungen der Säuren erhaltenen Werte stimmen in dieser Beziehung mit den in den Salzlösungen erhaltenen überein, wenn man für die Salzsäure und Salpetersäure die gleiche (vollständige) Dissoziation annimmt, wie für die Perchlorsäure. Umgekehrt ergibt sich, wenn man annimmt, daß der relative Einfluß der Säuren auf die Dissoziationskonstante des Dinitrophenols der gleiche ist, wie derjenige der Salze, für erstere praktisch vollständige Dissoziation. Entsprechend der Meßgenauigkeit bedeutet das, daß der nichtdissoziierte Anteil in den Lösungen der Salzsäure und Salpetersäure in dem genannten Konzentrationsbereich höchstens einige Zehntel Promille betragen kann.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit früheren Schätzungen der Stärke der Salzsäure und Salpetersäure, widersprechen dagegen dem Ergebnis einer Berechnung von O. Redlich und P. Rosenfeld, die auf Grund der Raman-Spektren der Lösungen der Salpetersäure zu einem wesentlich größeren Wert für den nichtdissoziierten Anteil gelangten.

Während man heute für die wässerigen Lösungen typischer Salze annimmt, daß sich in diesen keine (homöopolaren) nichtdissoziierten Molekeln befinden, muß man bei Lösungen einzelner starker Mineralsäuren das Vorhandensein solcher Molekeln annehmen, weil sie in der mit der Lösung im Gleichgewicht stehenden Gasphase vorhanden sind. Über die Lage des Gleichgewichtes zwischen den Ionen und den nichtdissoziierten Molekeln sind aber nur Schätzungen auf Grund von mehr oder weniger unsicheren Extrapolationen möglich. Diese Schätzungen[1]) führen für Salzsäure für die Dissoziationskonstante zu Werten der Größenordnung 10^3 bis 10^7.

[1]) Ebert, L., Naturwiss. **13** (1925) 393. Fajans, K., Trans. Faraday Soc. **21** (1924) 620. Fredenhagen, C., Z. physik. Chem. (A) **128** (1927) 257. Schwarzenbach, G., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 144.

Für Salpetersäure haben H. v. HALBAN und J. EISENBRAND[1]) auf Grund der von A. KLEMENC und A. NAGEL[2]) gemessenen Partialdrucke dieser Säure über ihren wässerigen Lösungen die Lage des Gleichgewichtes abgeschätzt und kamen zu dem Ergebnis, daß selbst in 10 norm. Lösung weniger (wahrscheinlich viel weniger)[3]) als 1% in Form homöopolarer Molekeln vorhanden sein dürfte.

Als Größenordnung der Dissoziationskonstante ergab sich 10^5 bis 10^6.

Im Gegensatz hierzu steht das Ergebnis einer Schätzung bzw. Berechnung, die O. REDLICH und P. ROSENFELD[4]) auf Grund der RAMAN-Spektren vornehmen. Sie gehen davon aus, daß das Auftreten neuer Linien und die Abnahme der Intensität der dem NO_3-Ion entsprechenden Linien mit steigender Konzentration wässeriger Salpetersäurelösungen durch die Bildung nichtdissoziierter (homöopolarer) Molekeln bedingt sei und berechnen aus der Konzentrationsabhängigkeit der Intensität der dem NO_3-Ion entsprechenden Linien die Lage des Gleichgewichtes. Auf diesem Wege erhalten sie für K_a einen Wert von 1·2 bis 1·9 und z. B. für 0·5 norm. Säure einen nichtdissoziierten Anteil von 11 bis 17%[5]).

Dieser Wert ist von so anderer Größenordnung als die oben angeführten, daß die Frage sich aufdrängt, ob es möglich wäre, zwischen diesen extremen Werten auf einem unabhängigen Wege zu entscheiden. Es muß zunächst abgeschätzt werden, innerhalb welcher Grenzen eine Entscheidung mit den heute vorhandenen experimentellen Mitteln überhaupt möglich ist.

Geht man davon aus, daß die Konzentration der zu untersuchenden Lösungen den Wert von etwa 10^{-2} nicht übersteigen darf, wenn das Ergebnis nicht durch sekundäre Effekte verdeckt werden soll (siehe unten) und daß andererseits der kleinste noch mit Sicher-

---

[1]) v. HALBAN, H. und EISENBRAND, J., Z. physik. Chem. **132** (1928) 433. [2]) KLEMENC, A. und NAGEL, A., Z. angew. Ch. **155** (1926) 257. Vgl. auch: TAYLOR, G. B., Ind. Engng. Chem. **17** (1925) 633. [3]) Ein Vergleich der von KLEMENC und NAGEL gemessenen Partialdrucke mit der Löslichkeit des Esters ergab für die 10 norm. HNO_3 eine Konzentration der nichtdissoziierten Molekeln von etwa $2 \cdot 10^{-4}$, ein Vergleich mit *HCN* etwa $2 \cdot 10^{-3}$. Für eine 0·5 norm. Säure (siehe unten) ergäbe sich dann die Größenordnung 10^{-6}. [4]) REDLICH, O. und ROSENFELD, P., Mh. Chem. **67** (1936) 223. [5]) Bezüglich der experimentellen Unterlagen vgl.: RAO, I. R., Proc. Acad. Amsterdam **33** (1930) 632. Proc. Roy. Soc. London (A) **127** (1930) 279. SIMONS, L., Soc. Sci. Fennicae Comm. Phys. Math. (VII) **1933**, Nr. 9. Siehe auch: WOODWARD, L. A., Physik. Z. **32** (1931) 212, 777.

heit nachweisbare Anteil an nichtdissoziierten Molekeln etwa $0{\cdot}5^0/_{00}$ betragen dürfte (siehe unten), ergibt sich als obere Grenze für K_c etwa 20. Mit anderen Worten: Unter den günstigsten möglichen Bedingungen kann man, wenn K_c größer als etwa 20 ist, nur diese Tatsache feststellen, also z. B. zwischen 10^2 und 10^5 nicht unterscheiden. Dagegen sollte es möglich sein, festzustellen, ob der Wert zu dem REDLICH und ROSENFELD gelangen, möglich ist oder nicht.

Leider ist noch kein Mittel bekannt, einen so geringen Anteil an nichtdissoziierten Molekeln direkt nachzuweisen. Die Technik der Aufnahme der RAMAN-Spektren ist auf so kleine Konzentrationen noch nicht anwendbar, ganz abgesehen davon, daß die Zuordnung einzelner RAMAN-Linien zu den nichtdissoziierten Molekeln nicht eindeutig ist (siehe unten). Man ist also genötigt, die Konzentration bzw. Aktivität, der Wasserstoffionen zu ermitteln und festzustellen, ob sie merklich kleiner ist als vollständiger Dissoziation entspräche. Wir haben zu diesem Zweck die Lichtabsorption von Lösungen von Salpetersäure und Salzsäure unter Zusatz von α-Dinitrophenol mit gleichkonzentrierten Lösungen von Perchlorsäure verglichen. Ein solcher Vergleich müßte unmittelbar eine Entscheidung gestatten, wenn 1. der Extinktionskoeffizient des Anions des Indikators und 2. sein K_c unabhängig davon wäre, welche Mineralsäure sich in der Lösung befindet. Nach den bisherigen Erfahrungen[1]) durfte man diese Bedingungen sicher bei Ionenkonzentrationen unterhalb 10^{-3} norm. mit genügender Annäherung als erfüllt ansehen. Aber bei so hohen Verdünnungen wird der nichtdissoziierte Anteil selbst für die photoelektrische Differenzmethode[2]) zu klein. Z. B. würde für eine $5 \cdot 10^{-4}$ norm. Lösung einer Säure, deren K_c etwa gleich 2 wäre, der nichtdissoziierte Anteil nur mehr $0{\cdot}25^0/_{00}$ sein. Für höhere Konzentrationen kann man aber die Gültigkeit der genannten Voraussetzungen nur sehr wahrscheinlich machen, nicht aber streng nachweisen.

Zunächst läßt sich die Gültigkeit von 1. für neutrale bzw. schwach alkalische Lösungen streng prüfen[3]). Diese Prüfung wurde für die vorliegende Untersuchung nochmals mit möglichster Genauig-

[1]) v. HALBAN, H. und KORTÜM, G., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 351. v. HALBAN, H., KORTÜM, G. und SEILER, M., Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 449. KORTÜM, G., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 317. [2]) KORTÜM, G. und v. HALBAN, H., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 212. [3]) v. HALBAN, H. und KORTÜM, G., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 351. KORTÜM, G., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 317.

keit, d. h. durch unmittelbare Differenzmessung wiederholt. Es wurde die Lichtabsorption schwach alkalischer Kalium-Dinitrophenolatlösungen (etwa $6 \cdot 10^{-4}$ norm.) miteinander verglichen, die außerdem Kaliumperchlorat, Kaliumchlorid und Kaliumnitrat in der Konzentration 10^{-2} norm. enthielten. Es konnte kein Unterschied nachgewiesen werden, d. h., daß die Unterschiede sicher nicht $0{\cdot}2\,^0/_{00}$ erreichen.

Daß aber der Wert des Extinktionskoeffizienten des Dinitrophenolatanions auch in 10^{-2} norm. Lösungen der verschiedenen freien Mineralsäuren den gleichen Wert hat, kann nicht bewiesen werden. Denn die Lichtabsorption solcher Lösungen hängt ab: a) von dem Wert des Extinktionskoeffizienten, b) von dem Wert von K_c des Dinitrophenols, c) davon, ob die Mineralsäuren vollständig bzw. gleich stark dissoziiert sind oder nicht. Man wird aber wohl angesichts der Tatsache, daß die Salze in der angewendeten Konzentration überhaupt keinen individuellen Einfluß auf den Extinktionskoeffizienten haben, nicht bezweifeln, daß dies auch für die Säuren gilt.

Anders liegt die Frage bezüglich des Wertes von K_c. (Bedingung 2 oben). In früheren Untersuchungen[1]) wurde die Abhängigkeit des K_c des Dinitrophenols von Salzzusätzen durch Bestimmung der absoluten Werte des K_c geprüft. Aus den so erhaltenen Kurven läßt sich der Beginn der individuellen Unterschiede nicht mit genügender Genauigkeit ermitteln. Es wurden deshalb diese Unterschiede durch unmittelbaren Vergleich von je drei gleich konzentrierten Dinitrophenollösungen festgestellt, die Nitrat, Chlorid und Perchlorat in gleicher Konzentration enthielten. Die Unterschiede in der Extinktion ergeben dann unmittelbar die Unterschiede im Dissoziationsgrad des Indikators und aus diesen lassen sich die Unterschiede im K_c berechnen.

Auf diese Weise konnte festgestellt werden, daß tatsächlich individuelle Unterschiede auftreten, die ein Mehrfaches der Versuchsfehler betragen und durchaus reproduzierbar sind.

Während also der Extinktionskoeffizient des Dinitrophenolatanions innerhalb des verwendeten Konzentrationsbereiches keinesfalls individuelle Salzeinflüsse aufweist, treten beim K_c solche auf.

Die nächste Frage war, ob der relative Einfluß von Salzen mit gleichem Kation und verschiedenen Anionen unabhängig vom

[1]) v. Halban, H. und Kortüm, G., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 351. v. Halban, H., Kortüm, G. und Seiler, M., Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 449.

Kation ist oder nicht. Es wurden deshalb die Perchlorate, Chloride und Nitrate von Kalium und Natrium und das Perchlorat und Nitrat von Lithium in bezug auf ihren Einfluß verglichen. Es ergab sich, daß der relative Einfluß unabhängig vom Kation ist.

Die Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In dieser bedeutet ΔE den relativen Unterschied der Extinktion gegenüber der Perchloratlösung in Promille, ΔK_c den daraus berechneten relativen Unterschied in K_c. Noch deutlicher geht die Unabhängigkeit vom Kation aus der graphischen Darstellung (Fig. 1) hervor (siehe unten).

Tabelle 1.

Salzkonzentration	ΔE (‰)	ΔK (‰)
$6{\cdot}798 \cdot 10^{-3}$	$KCl + 2{\cdot}0$	$+5{\cdot}0$
	$KNO_3 + 1{\cdot}3$	$+3{\cdot}2$
$1{\cdot}133 \cdot 10^{-2}$	$KCl + 3{\cdot}1$	$+7{\cdot}7$
	$KNO_3 + 2{\cdot}1$	$+5{\cdot}2$
$5{\cdot}626 \cdot 10^{-3}$	$LiNO_3 + 1{\cdot}0$	$+2{\cdot}5$
$8{\cdot}746 \cdot 10^{-3}$	$NaCl + 2{\cdot}5$	$+6{\cdot}2$
	$NaNO_3 + 1{\cdot}8$	$+4{\cdot}5$
$7{\cdot}588 \cdot 10^{-3}$	$NaCl + 2{\cdot}1$	$+5{\cdot}3$
	$NaNO_3 + 1{\cdot}4$	$+3{\cdot}5$
$9{\cdot}301 \cdot 10^{-3}$	$NaCl + 3{\cdot}0$	$+7{\cdot}2$
	$NaNO_3 + 1{\cdot}6$	$+3{\cdot}8$

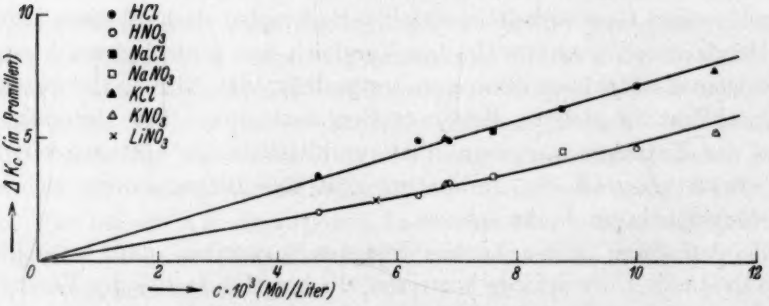


Fig. 1. Relative Unterschiede im K_c von Dinitrophenol in Nitrat- und Chloridlösungen gegenüber Perchloratlösungen.

Daß dies auch für die Säuren gilt, läßt sich natürlich nicht unmittelbar beweisen, wenn man nicht von vornherein annimmt, daß alle drei Säuren vollständig, bzw. gleich stark, dissoziiert sind, bzw. daß in gleich konzentrierten Lösungen dieser drei Säuren die Aktivität des Wasserstoffions gleich groß ist. Für $HClO_4$ wird

wohl die Annahme, daß ein etwaiger nichtdissoziierter Anteil bei der höchsten verwendeten Konzentration (10^{-2} norm.) vernachlässigt werden kann, auf keinen Widerspruch stoßen[1]). Dann ergibt sich beim Vergleich zweier Lösungen, die beide Dinitrophenol in gleicher Konzentration und deren eine $HClO_4$, deren andere HCl oder HNO_3 in derselben Konzentration enthalten, folgende Beziehung:

$$\frac{\delta\alpha}{\alpha} = \frac{\delta E}{E} = \frac{H}{H + K_c} \cdot \frac{\delta K_c}{K_c} - \frac{H}{\sqrt{(H + K_c)^2 + 4cK_c}} \cdot \frac{\delta H}{H}.$$

Hier bedeutet: c die Konzentration, α den Dissoziationsgrad, K_c die Dissoziationskonstante des Dinitrophenols, H die Konzentration der aus der Mineralsäure entstandenen Wasserstoffionen, E die Extinktion.

$$\frac{\delta K_c}{K_c}, \frac{\delta H}{H}, \frac{\delta E}{E}, \frac{\delta\alpha}{\alpha}$$

sind dann die relativen Unterschiede der betreffenden Größen in den beiden Lösungen. Man könnte also nur, wenn $\delta K_c/K_c$ bekannt wäre, aus der Messung $\delta H/H$ berechnen.

Es zeigt sich nun, daß, wenn man für HCl und HNO_3 ebenfalls vollständige Dissoziation annimmt, sich Werte für $\delta K_c/K_c$ ergeben, die innerhalb der Meßfehler zwischen die bei den Salzen gefundenen fallen (vgl. Fig. 1). Nimmt man umgekehrt an, daß der relative Einfluß der drei Mineralsäuren auf das K_c des Dinitrophenols der gleiche ist, wie derjenige der Salze, kann man, da nun $\delta K_c/K_c$ aus der Figur entnommen werden kann, $\delta H/H$, den nichtdissoziierten Anteil der HCl- und HNO_3-Lösungen, berechnen.

Tabelle 2.

Säurekonzentration	(ΔE ‰)	Nichtdissoziierter Anteil (‰)
$4{\cdot}68 \cdot 10^{-3}$	HCl + 3·5	+ 0·1
	HNO_3 + 2·0	+ 0·1
$6{\cdot}37 \cdot 10^{-3}$	HCl + 4·9	− 0·2
	HNO_3 + 2·7	+ 0·2
$3{\cdot}86 \cdot 10^{-3}$	HCl + 4·9	+ 0·1
	HNO_3 + 3·2	− 0·1
$1{\cdot}013 \cdot 10^{-2}$	HCl + 7·1	− 0·2
	HNO_3 + 4·6	− 0·2

[1]) Für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung genügt es, anzunehmen daß der nichtdissoziierte Anteil nicht 0·2 ‰ erreicht.

In Tabelle 2 finden sich in der ersten Spalte die Konzentrationen der Mineralsäuren, in der zweiten Spalte der Unterschied der Extinktion und damit auch des Dissoziationsgrades des Dinitrophenols in der betreffenden Lösung gegenüber der gleich konzentrierten Lösung von $HClO_4$, in der dritten der nichtdissoziierte Anteil in Promillen, berechnet unter der Voraussetzung, daß die relative Änderung des K_c des Dinitrophenols in den Säurelösungen den gleichen Wert hat, wie in den Lösungen der Salze mit demselben Anion bei gleicher Konzentration, wobei für $HClO_4$ vollständige Dissoziation angenommen wird. Wie man sieht, ergeben sich unter diesen Voraussetzungen Werte, die in keinem Fall $0{\cdot}2‰$ überschreiten[1]).

Das genannte Tatsachenmaterial läßt sich nur verstehen, wenn man annimmt, daß bei den verwendeten Konzentrationen HCl und HNO_3 keinen Anteil an nichtdissoziierten Molekeln enthalten, der $0{\cdot}2‰$ überschreitet, entsprechend einem Wert des K_c für diese Säuren von mindestens 50[1]).

Ginge man dagegen von dem Wert aus, zu dem O. Redlich und P. Rosenfeld auf Grund der Raman-Spektren gelangen (unter Berücksichtigung der ungefähren Abhängigkeit des K_c von der Konzentration), müßte man für eine 10^{-2} norm. Lösung einen undissoziierten Anteil von etwa $8‰$ annehmen. Derartige Werte lassen sich aber mit den Ergebnissen unserer Messungen nur in Einklang bringen, wenn man annimmt, daß der relative Einfluß der starken Säuren auf das K_c des Dinitrophenols von dem der Salze wesentlich verschieden ist und daß diese Unterschiede zufällig den Unterschied in den Dissoziationsgraden der Säuren gerade ausgleichen. Unser Ergebnis steht also im Einklang mit den oben angeführten Schätzungen über die Stärke der Salzsäure und Salpetersäure, während es mit dem von O. Redlich und P. Rosenfeld auf Grund der Raman-Spektren gewonnenen Wert unvereinbar ist.

Wie schon erwähnt, beruht die Berechnung von O. Redlich und P. Rosenfeld auf der Annahme, daß die im Vergleich zu den Nitraten abnorme Konzentrationsabhängigkeit der Intensität der

[1]) Oben wurde als Grenze der Nachweisbarkeit für den nichtdissoziierten Anteil unter Berücksichtigung der Fehlermöglichkeiten bei den Messungen $0{\cdot}5‰$ angegeben. Dem entsprach für K_c der Wert 20. Tatsächlich liegen die sich ergebenden Werte noch unter der genannten Grenze und überdies mit wechselnden Vorzeichen, was dafür spricht, daß K_c der Salpetersäure tatsächlich noch größer ist.

dem Nitation zugeordneten Linien durch die unvollständige Dissoziation der Säure bedingt sei. In einer neueren Untersuchung über die RAMAN-Spektren der Salpetersäurelösungen betonen nun J. H. BERNSTEIN, R. J. ROMANS, C. H. HOWDEN und W. H. MARTIN[1]), daß sich diese Effekte besser durch Änderung des Hydratationsgrades als des Dissoziationsgrades erklären lassen.

Experimentelles.

Messungen des K_c von Dinitrophenol in Mineralsäurelösungen.

Die Messungen wurden so durchgeführt, daß jeweils drei Lösungen mit genau der gleichen Konzentration an Mineralsäure und an Dinitrophenol „feincolorimetrisch" verglichen wurden[2]).

Das Verhältnis der Extinktionen ist dann direkt gleich dem Verhältnis der Dissoziationsgrade des Dinitrophenols. Die Konzentrationen der Mineralsäuren mußten einerseits möglichst klein sein, so daß die individuellen Unterschiede im K_c möglichst klein blieben und daß, wegen der beschränkten Löslichkeit von Dinitrophenol der dissoziierte Anteil noch meßbar blieb. Andererseits mußte die Konzentration der drei Säuren so groß sein, daß ein eventueller undissoziierter Anteil (z. B. für ein $K_c = 2$) noch einige Promille betrug. Es wurden deshalb Mineralsäurekonzentrationen im Gebiet von $5 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ norm. gewählt. Die Konzentration des Dinitrophenols betrug immer etwa $6 \cdot 10^{-4}$.

Titration der Mineralsäuren.

Da noch Dissoziationsunterschiede von einigen Promillen bestimmt werden sollten, mußte die Konzentration, oder wenigstens das Verhältnis der Konzentrationen, der drei Säuren auf 0·1‰ genau bestimmt werden. Das war mit den gewöhnlichen Indikatortitrationsmethoden nicht möglich. Es wurde deshalb eine photoelektrische Titrationsmethode ausgearbeitet, mit der diese Genauigkeit erreicht wurde. Ein rechteckiger Glastrog wurde in den Lichtweg der photoelektrischen Zweizellenanordnung gebracht und mit einer abgewogenen Menge der etwa 0·1 norm. Säure versetzt, die dann mit einer alkalischen Dinitrophenollösung (Konzentration des Dinitrophenols etwa $1 \cdot 10^{-4}$ norm., Konzentration der Lauge

[1]) BERNSTEIN, J. H., ROMANS, R. J., HOWDEN, C. H. und MARTIN, W. H., Trans. Roy. Soc. Canada (3) **30** (1936) 49 (Sect. III). Uns war nur das Referat in den Physik. Ber. **1937**, 1170, zugänglich. Man vgl. auch die Diskussion der RAMAN-Spektren der Lösungen der Nitrate und der Salpetersäure in der Veröffentlichung von: GOUBEAU, J., Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 59. — In diesem Zusammenhang sei auch auf eine kürzlich erschienene Arbeit von R. FONTEYNE (Chem. Zbl. (I) **1937**, 4905; Nature **138** (1936) 886) hingewiesen, in der sich die Angabe findet, daß wässerige Lösungen der Perchlorsäure bis zu einem Säuregehalt von 70% dasselbe RAMAN-Spektrum aufweisen, wie die Lösungen der Salze. Dagegen haben A. SIMON und H. REUTHER (Naturwiss. **29** (1937) 477) festgestellt, daß 99·8%ige $HClO_4$ ein anderes Spektrum aufweist, das sie der Formel $HOClO_3$ zuordnen.

[2]) Einzelheiten der Meßmethode vgl.: KORTÜM, G. und v. HALBAN, H., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 212.

etwa 0·03 norm.) bis zu einer bestimmten Extinktion, die ungefähr einer 50% igen Umwandlung des Dinitrophenols in die nichtdissoziierte Form entsprach, austitriert. In diesem empfindlichsten Gebiet und bei der obengenannten Säurekonzentration entspricht einer Zugabe von 0·1‰ der Säure eine Extinktionsänderung von etwa 2%, was mit einer lichtelektrischen Anordnung noch leicht auf Bruchteile genau festgestellt werden kann. (Die individuellen Unterschiede im K_c des Dinitrophenols betragen bei der verwendeten Konzentration der Mineralsäuren bzw. des entstehenden Salzes nach früheren Messungen[1]) 5%, was einem Fehler in der Bestimmung der Konzentration der Mineralsäure von 0·1‰ entspricht, der aber berücksichtigt wurde.) Die Titrationsgenauigkeit ist also durch die Mengenbestimmung der Säuren bzw. der Lauge bestimmt. Beides geschah durch Wägen, d. h. es wurde mit Wäge-Büretten titriert und die Konzentration der Säuren pro Liter wurde dann unter Berücksichtigung der auf 0·1‰ genau bestimmten Dichten ausgerechnet. Die verwendeten Säuren waren reinste Präparate von Kahlbaum und Merck.

Bestimmung der individuellen Einflüsse der Salze auf die Dissoziationskonstante des Dinitrophenols.

Wie schon betont wurde, ist es notwendig, den individuellen Einfluß der Anionen $-Cl'$, $-NO_3'$ und $-ClO_4'$ auf das K_c von Dinitrophenol zu untersuchen. In früheren Arbeiten waren schon die absoluten K_c-Werte in verschiedenen Salzlösungen bestimmt worden. Ihre Genauigkeit beträgt dort 1 bis 2‰. Aus den dort angegebenen Kurven läßt sich der Beginn der individuellen Unterschiede deshalb nicht mit der notwendigen Genauigkeit feststellen. Es wurden daher diese Unterschiede an sich bestimmt durch direkten Vergleich von drei gleich konzentrierten Dinitrophenollösungen, die mit den gleichen molaren Mengen an Nitrat, Perchlorat und Chlorid versetzt worden waren. Die Unterschiede in den gemessenen Extinktionen ergeben dann direkt die Unterschiede im Dissoziationsgrad des Dinitrophenols. Nach der Gleichung

$$\frac{dK_c}{K_c} = \frac{2-\alpha}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{\alpha}$$

können die individuellen Unterschiede in K_c berechnet werden, und zwar auf Bruchteile von Promillen genau. Die Dinitrophenollösungen hatten eine Konzentration von etwa $6 \cdot 10^{-4}$, das entspricht einem α von etwa 0·3, der Faktor $2-\alpha/1-\alpha$ beträgt also etwa 2·5.

Die verwendeten *K*- und *Na*-Salze waren reinste Präparate von Kahlbaum und Merck, die mehrmals umkristallisiert worden waren (aus Leitfähigkeitswasser oder durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol). Die *Li*-Salze wurden aus Li_2CO_3 durch Neutralisation mit den entsprechenden Säuren dargestellt und dann mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Es gelang so, das $LiNO_3$ und $LiClO_4$ genügend rein zu bekommen, dagegen konnten Spuren von $FeCl_3$ durch einfaches Umkristallisieren nicht aus dem $LiCl$ entfernt werden. Es wurde deshalb auf die Messungen mit $LiCl$ verzichtet und nur Lösungen von $LiClO_4$ und $LiNO_3$ miteinander verglichen.

[1]) v. Halban, H. und Kortüm, G., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 351. v. Halban, H., Kortüm, G. und Seiler, M., Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 449.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Bücherschau.

Eggert, J., Lehrbuch der Physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. 4. verbesserte Auflage, gemeinsam bearbeitet mit Lothar Hock. Leipzig: S. Hirzel 1937. 681 S. Geb. 27.— RM.

Wenn ein Lehrbuch in zehn Jahren vier Auflagen erlebt, so bedeutet das gerade heute eine lebhafte Anerkennung, der wir eine weitere Empfehlung kaum hinzuzufügen brauchten. Indessen zeigt sich der „Eggert" diesmal in einer so erweiterten Form, daß wir etwas darauf eingehen müssen.

Zuerst fällt auf, daß die Bezeichnungen der Thermodynamik den von der Bunsengesellschaft empfohlenen angeglichen worden sind, wofür alle Vorlesenden dankbar sein werden. Die bisher ziemlich elementare Darstellung der Thermodynamik selber ist im wesentlichen beibehalten, jedoch durch Zusätze etwas präzisiert worden. Insbesondere wertvoll sind die im Abschnitt Thermochemie durchgerechneten Beispiele, die sich der Begriffe „Nutzarbeit", „Normalaffinität" usw. bedienen.

Eine weitgehende Vertiefung haben die Kapitel über Atome und Moleküle erfahren, bei deren Bearbeitung die Unterstützung eines Spezialisten, Dr. H. Beutler, zur Verfügung stand. Unverkennbar gehen diese Abschnitte mehr ins Einzelne, als es das Lehrbuch sonst tut, und mancher wird die Frage aufwerfen, ob man dem Chemiker wirklich den ganzen Umfang der Spektraltheorie aufbürden soll. Hierzu muß Stellung genommen werden.

Zwei Gesichtspunkte sind es, die dafür sprechen. Einmal sind Atom und Molekül die Bausteine schlechthin, mit denen der Chemiker arbeitet. Wenn nun der Physiker in dieses Neuland vorgestoßen ist und erstaunliche Erkenntnisse über das Wesen dieser Teilchen gewonnen hat, so hat der Chemiker, der seine Sache ernst nimmt, schließlich die Verpflichtung, hiervon wenigstens soweit Kenntnis zu nehmen, wie es ihm möglich ist; genau so, wie sich der gute Maler früher durchaus um den chemischen Charakter seiner Farben kümmerte, sehr zum Vorteil seiner Bilder. Zweitens aber hat die physikalische Analyse eine große Anzahl von Fragen beantwortet, die die vergleichende chemische Methode zwar auch schon richtig eingereiht, aber nicht verstanden hatte. Solange nun der Analogieschluß sich bewährt, genügt die letztere Methode, die häufig sogar den Vorteil der Einfachheit besitzt; treten aber Abweichungen auf, so versagt sie. Hier hilft dann nur tieferes Schürfen, d. h. analytisches Denken. Und auf diesem Standpunkt steht die Chemie heute, soweit sie schöpferisch sein will. Es wird sich bald zeigen, daß Begriffe wie Valenz, Kovalenz, Doppelbindung und ähnliches sich mit einem neuen Inhalt füllen und zu einer vertieften Auffassung des Formelbildes führen werden. Stellt man die Frage, ob die neuen Grundlagen denn schon Früchte getragen haben, so ist zu antworten, daß das ja eigentlich erst dann zu erwarten ist, wenn dieser Prozeß der Aufnahme des Neuen durch den Chemiker vollzogen wurde. Das aber braucht Zeit und — geeignete Lehrbücher.

Dies ist wohl der Standpunkt, von dem aus die Verfasser den — übrigens nicht ersten — Versuch unternommen haben, solche scheinbar fernliegenden Probleme dem Verständnis näher zu bringen. Wenn auch noch nicht alles gelungen

ist, vielleicht auch hin und wieder etwas viel zugemutet wird, so ist doch überall das Streben nach plastischer Darstellung bemerkbar. Ganz richtig wurde jede Mathematik hier fortgelassen. Vielleicht aber hätten einige Hinweise auf den praktischen Wert dieser Dinge den zu erwartenden Widerstand vermindert.

Dem großen und zeitgemäßen Abschnitt über Atomkerne, der sich leicht liest, und dem ebenfalls erweiterten über Strukturlehre folgt eine sehr ausgiebige Behandlung des festen Körpers. Hier haben zahlreiche Kristallgitter aus der Feder Schiebolds Platz gefunden, die die ungeheure Vielgestaltigkeit der Materie vom einfachen Atom bis zur Faserstruktur eindrucksvoll wiedergeben.

Auf die übrigen Kapitel einzugehen erübrigt sich, da sie aus den früheren Auflagen im wesentlichen übernommen wurden. Wenn auch, wie das bei jeder Überarbeitung nun einmal ist, durch die Erweiterungen die didaktische Einheit des ganzen Werkes etwas gelitten hat, so ist seine Eigenart doch gewahrt worden; und im Hinblick auf das oben Ausgeführte ist zu hoffen, daß sich diese neue Form in gleicher Weise durchzusetzen vermag wie die frühere. *Bennewitz.*

I. C. Poggendorffs biographisch-literarisches Handwörterbuch für Mathematik, Astronomie, Physik mit Geophysik, Chemie, Kristallographie und verwandte Wissensgebiete. Band VI: 1923—1931. Herausgegeben von der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig. Redigiert von Prof. Dr. Hans Stobbe. II. Teil F—K. Berlin 1937. 1438 S. Brosch. 85.— RM.

Von dem Poggendorffschen Handbuch, das bekanntlich einen Nachweis über Lebenslauf und literarische Tätigkeit der lebenden exakten Naturwissenschaftler und Mathematiker auf der ganzen Welt enthält und dessen 6. Auflage über die Jahre 1923 bis 1931 berichtet, ist soeben der II. Teil (Anfangsbuchstaben der Autoren von F bis K) erschienen. Die 6. Auflage zeigt gegenüber der 5. eine Reihe wesentlicher Verbesserungen und Erweiterungen auf die zum Teil schon in der letzten Besprechung (Z. physik. Chem. **178**, 410) hingewiesen wurde. Im Vorwort dieses Teiles wird noch besonders betont, daß auch die Forschungsergebnisse der Techniker in erhöhtem Maße berücksichtigt worden sind, wobei technische Firmen des In- und Auslandes beratend zur Seite gestanden haben. Bei der Einzigartigkeit dieses biographisch-literarischen Nachschlagewerkes, von dessen Vollständigkeit und Zuverlässigkeit man durch einige Proben leicht einen Eindruck bekommt, möchte man den weiteren Bänden ein möglichst rasches Erscheinen wünschen.

Bonhoeffer.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. III. Vj. 37. 1200.

Über die Kinetik der thermischen Polymerisation von Styrol in Lösung. II.

Von

H. Sueß und A. Springer.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 10. 37.)

Die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit und des mittleren Polymerisationsgrades $\bar{P}$ von der Styrolkonzentration c in Mischungen mit Toluol und Tetrachlorkohlenstoff ist von SUESS, PILCH und RUDORFER untersucht worden[1]). Dabei zeigte sich, daß man anzunehmen hat, daß die die Polymerisationsgeschwindigkeit bestimmende Konzentration der wachsenden Ketten nahezu unabhängig ist von der Art des Zusatzmittels, während die Kettenlänge, die durch die Bildungsgeschwindigkeit bzw. Stabilisierungsgeschwindigkeit der wachsenden Ketten bestimmt wird, stark vom Zusatzmittel abhängt. Im folgenden wird über Versuche mit Benzol, Äthylbenzol, Diäthylbenzol, Heptan, Dichloräthan und Tetrachloräthan berichtet, die die ersten Ergebnisse bestätigen. Die Aktivierungsgeschwindigkeit der Doppelbindung im Styrol nimmt in den Lösungsmitteln der Reihe nach vom Benzol, Toluol, Heptan, Äthylbenzol, Diäthylbenzol, Styrol, Dichloräthan, Tetrachloräthan bis Tetrachlorkohlenstoff zu, und zwar insgesamt um ungefähr das 200fache (Tabelle 3). Die bei Styrol, Äthylbenzol und Toluol bekannten Temperaturabhängigkeiten dieser Werte lassen erkennen, daß die Unterschiede der Aktivierungsgeschwindigkeit bei diesen Substanzen mit steigender Temperatur kleiner werden.

I. Einleitung.

Wie in der ersten Mitteilung gezeigt wurde, kann man bei der kinetischen Untersuchung der Wärmepolymerisation von Styrol verhältnismäßig leicht zu gut reproduzierbaren Ergebnissen gelangen und damit einen weitgehenden Einblick in den Mechanismus des Polymerisationsvorganges gewinnen. Die letzten von SCHULZ und HUSEMANN[2]) ungefähr gleichzeitig mit dieser Mitteilung veröffentlichten Meßergebnisse über die Polymerisationsgeschwindigkeit von unverdünntem Styrol sowie über die Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades $\bar{P}$ von der Styrolkonzentration in Mischungen mit Toluol stimmen erstaunlich gut überein mit den Messungen von SUESS, PILCH und RUDORFER[3]). In bezug auf die theoretische Inter-

[1]) H. SUESS, K. PILCH und H. RUDORFER, Österr. Chem.-Ztg. **1937**, Nr. 11, sowie Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 361. Im folgenden als „erste Mitteilung" bezeichnet. [2]) G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 184. [3]) H. SUESS, K. PILCH und H. RUDORFER, loc. cit.

pretation der experimentellen Befunde besteht jedoch ein grundlegender Unterschied zwischen der in der ersten Mitteilung dargelegten Auffassung und der von SCHULZ und HUSEMANN, vor allem bezüglich des Wesens der Kettenstart- und Stabilisierungsreaktion. Die experimentell gefundene Abhängigkeit des $\bar{P}$ von c in Toluol kann nämlich durch eine Funktion $\bar{P} = \text{prop.} \sqrt{c}$ beschrieben werden. SCHULZ und HUSEMANN fassen das als Beweis auf für ihre Annahme, daß die wachsenden Ketten durch bimolekulare Reaktion untereinander stabilisiert werden. Dieser Auffassung widerspricht vor allem die von SUESS, PILCH und RUDORFER gemessene Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Styrolkonzentration c. Sie läßt außerdem das Verhalten von Styrolmischungen mit Tetrachlorkohlenstoff ungeklärt. Vor kurzem haben SCHULZ und HUSEMANN[1]) festgestellt, daß auch bei Cyclohexan und Chlorbenzol $\bar{P} = \text{prop.} \sqrt{c}$ gesetzt werden kann, so daß man vermuten könnte, daß das Verhalten der CCl_4-Lösung einen Ausnahmefall darstellt. Nach der in der ersten Mitteilung vertretenen Auffassung hingegen ist zu erwarten, daß sich die Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades $\bar{P}$ von c um so mehr einer linearen nähert, je ähnlicher das Zusatzmittel dem Styrol in seiner Wirkung auf Start- und Stabilisierungsreaktion ist.

II. Versuchsergebnisse.

Bei der Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit und des Polymerisationsgrades des Reaktionsproduktes wurde nach der in der ersten Mitteilung beschriebenen Weise vorgegangen.

Substanzen: Styrol und Äthylbenzol wurden uns von der I. G. Farbenindustrie A.-G. freundlichst zur Verfügung gestellt[2]). Styrol wurde in der üblichen Weise, Äthylbenzol durch Schütteln mit Schwefelsäure, Waschen mit Sodalösung und Wasser und nachfolgendes Trocknen und Fraktionieren gereinigt. Diäthylbenzol wurde durch CLEMMENSEN-Reduktion aus Äthylacetophenon dargestellt und enthielt nach der Literatur in der Hauptmenge das Paraprodukt. Im übrigen wurden Merksche Reagenzien p. a., getrocknet und destilliert, verwendet.

Aus den Messungen mit Benzol, Äthylbenzol und Diäthylbenzol geht hervor, daß die Abhängigkeit des $\bar{P}$ von c, wie erwartet wurde, vom Benzol über Toluol und Äthylbenzol zum Diäthylbenzol einer linearen Funktion ähnlicher wird (Fig. 2). Die Versuche mit Dichlor-

[1]) G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. angew. Ch. **50** (1937) 767. [2]) Wir danken der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, hierfür auch an dieser Stelle verbindlichst.

Tabelle 1. Meßergebnisse der Serienmessungen[1]).

c Styrolkonzentration bei 18° C.

c Mol/l	Zeit Std.	Umsatz %	$\eta_{sp.}/c_{gm}$	c Mol/l	Zeit Std.	Umsatz %	$\eta_{sp.}/c_{gm}$
Benzol bei 80° C.				Diäthylbenzol bei 100° C.			
0·5	65	1·12	12·4	2·5	10	6·58	5·3
0·5	120	2·14	12·7	2·5	15	9·50	5·5
1·0	25	1·01	16·9	5·0	5	6·40	10·4
3·0	10	1·30	20·6	5·0	10	13·24	10·0
3·0	25	3·34	20·7				
Äthylbenzol bei 80° C.				Äthylbenzol bei 120° C.			
0·5	25	0·57	4·8	1·5	5	8·34	4·1
0·5	40	0·86	4·7	1·5	10	15·49	4·0
2·5	15	1·50	11·4	4·0	1·5	7·07	7·3
2·5	25	2·66	11·5	4·0	3·0	13·26	7·4
				5·5	1·0	6·13	9·4
Benzol bei 100° C.				5·5	2·0	11·66	9·3
1·5	25	1·40	6·3				
1·5	50	2·75	6·3	Dichloräthan bei 100° C.			
1·0	10	1·60	9·9	3·0	10	0·76	5·7
3·0	5	2·74	13·9	3·0	15	1·19	5·6
3·0	10	5·59	13·8	6·0	3	2·32	11·5
5·0	5	5·34	16·0	6·0	6	4·46	11·4
5·0	10	10·44	15·9				
Äthylbenzol bei 100° C.				Tetrachloräthan bei 100° C.			
0·5	10	1·04	3·4	3·0	10	2·78	3·4
0·5	15	1·54	3·4	3·0	15	4·17	3·4
0·5	25	2·49	3·4	6·0	3·5	3·39	8·3
1·5	10	3·99	5·7	6·0	6	5·59	8·1
1·5	15	5·89	5·7				
1·5	25	2·49	5·8				
2·5	5	2·60	8·5	Heptan bei 100° C.			
2·5	10	5·27	8·3	1·5	15	3·47	9·0
2·5	20	10·77	8·7	1·5	25	5·46	8·9
4·0	5	5·30	10·7	3·0	5	2·28	12·5
4·0	10	10·04	10·9	3·0	10	5·02	12·4
4·0	15	15·37	10·8	3·0	15	7·21	12·6
5·5	5	6·44	13·1	5·0	5	4·55	15·6
5·5	10	12·52	13·2	5·0	10	9·17	15·4

und Tetrachloräthan zeigen, daß Tetrachloräthan eine wesentlich geringere katalytische Wirksamkeit auf Start- und Stabilisierungsreaktion besitzt als Tetrachlorkohlenstoff; Dichloräthan besitzt nur eine Wirksamkeit wie Styrol. Die Abhängigkeit des $\bar{P}$ von c ist hier eine lineare. Die Versuche mit Heptan zeigen, daß sich dieses Zusatzmittel ähnlich verhält wie Toluol, trotzdem Polystyrol in dieser

[1]) In der ersten Mitteilung ist durch einen Druckfehler in den Tabellenköpfen ein Exponent weggeblieben. Statt $(\eta_{sp.}/c_{gm})10$ soll es dort heißen: $(\eta_{sp.}/c_{mg})10^{-1}$.

Substanz schwer löslich ist und die Lösung während der Polymerisation durch ausgefallenes Polystyrol trüb wird. Auch hier ist, wie bei Toluol, Cyclohexan und Chlorbenzol, $\bar{P}$ ungefähr prop. $\sqrt{c}$. Die Gültigkeit dieser Beziehung ist aber offenbar eine rein zufällige.

Tabelle 2. Geschwindigkeit und Polymerisationsgrad.
c = Styrolkonzentration bei 18° C; $K = -dc/dt \cdot 1/c^2 \cdot 10^7$.

Lösungsmittel	c Mol/l	K	$\bar{P}$
	$t = 80°$ C.		
Benzol	0·5	0·98	1390
	1·0	1·13	1780
	3·0	1·23	2300
Äthylbenzol	0·5	1·30	530
	2·5	1·16	1270
	$t = 100°$ C.		
Benzol	0·5	3·12	700
	1·0	4·47	1100
	3·0	5·21	1540
	5·0	6·10	1770
Äthylbenzol	0·5	5·71	380
	1·5	7·50	640
	2·5	5·93	930
	4·0	7·54	1200
	5·5	6·85	1460
Diäthylbenzol	2·5	7·43	600
	5·0	7·61	1140
Dichloräthan	3·0	(0·73)	630
	6·0	3·57	1280
Tetrachloräthan	3·0	2·62	380
	6·0	4·51	910
Heptan	1·5	4·25	1000
	3·0	4·54	1390
	5·0	5·26	1720
	$t = 120°$ C.		
Äthylbenzol	1·5	31·7	450
	4·0	32·4	820
	5·5	31·6	1040

III. Diskussion.

In der ersten Mitteilung wurden über die den Gesamtvorgang bestimmenden Teilprozesse, wie Keimbildungsgeschwindigkeit (Startgeschwindigkeit), Kettenwachstumsgeschwindigkeit und Desaktivierungsgeschwindigkeit der wachsenden Ketten folgende Annahmen gemacht:

$$-\frac{dc}{dt} = k_w c c^* \qquad (1)$$

$$\left.\begin{aligned}\text{Keimbildungsgeschwindigkeit} &= k_1 c^2 + k_2 (N-c)c \\ \text{Desaktivierungsgeschwindigkeit} &= k_3 cc^* + k_4 (N-c)c^*.\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Hierbei ist c^* die Konzentration der wachsenden Ketten und N die Gesamtzahl der Mole im Liter.

Ferner wurde angenommen, daß

$$k_1/k_3 = k_2/k_4, \quad (3)$$

daß also das die Konzentration der wachsenden Ketten c^* bestimmende Gleichgewicht vom Zusatzmittel nicht beeinflußt wird.

Die Notwendigkeit dieser Annahmen läßt sich vielleicht am anschaulichsten durch folgende Überlegung zeigen: Definitionsgemäß ist

Bruttoreaktionsgeschw. = Keimbildungsgeschw. × Kettenlänge.

Nun zeigt aber das Experiment, daß die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit keineswegs proportional der Kettenlänge ist, es besteht vielmehr weder bei Veränderung der Styrolkonzentration noch des Lösungsmittels eine einfache Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Polymerisationsgrad. Das kann offensichtlich nur daher kommen, daß entweder Wachstumsgeschwindigkeit oder Stabilisierungsgeschwindigkeit mit der Keimbildungsgeschwindigkeit gesetzmäßig verknüpft sind. Zwischen Start- und Wachstumsreaktion läßt sich ein derartiger, die experimentellen Befunde erklärender Zusammenhang nicht denken, Start- und Abbruchsreaktion jedoch können gut als ähnliche Prozesse betrachtet werden, die sich bei Veränderung der Versuchsbedingungen in ähnlicher Weise ändern. Die einfachste Annahme hierüber kommt in Gleichung (3) zum Ausdruck.

Vernachlässigt wurde:

1. Die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Länge der wachsenden Kette.

2. Die Veränderung der Wachstumsgeschwindigkeit durch die Zusatzmittel[1]).

3. Abweichungen von Gleichung (3)[1]).

4. Die Lösungen wurden als ideale Mischungen betrachtet.

---

[1]) Es ist zu erwarten, daß bei den einzelnen Zusatzmitteln Abweichungen auftreten, die in ihrer Größe etwa mit Änderungen der Unterschiede der Löslichkeiten zweier ähnlicher Substanzen beim Übergang zu einem anderen Lösungsmittel vergleichbar sein werden.

Insgesamt ergibt sich aus den genannten Annahmen eine Bruttoreaktionsgeschwindigkeit zweiter Ordnung. Für den mittleren Polymerisationsgrad erhält man:

$$\bar{P} = \frac{c k_w}{(k_2 - k_4)c + N k_4}. \tag{4}$$

Die experimentelle Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ist, wie aus Tabelle 2 und Fig. 1 hervorgeht, annähernd zweiter Ordnung. Größere Abweichungen treten vor allem bei den chlorhaltigen Lösungsmitteln auf, und zwar ist hier die Abhängigkeit höherer Ordnung als zweiter.

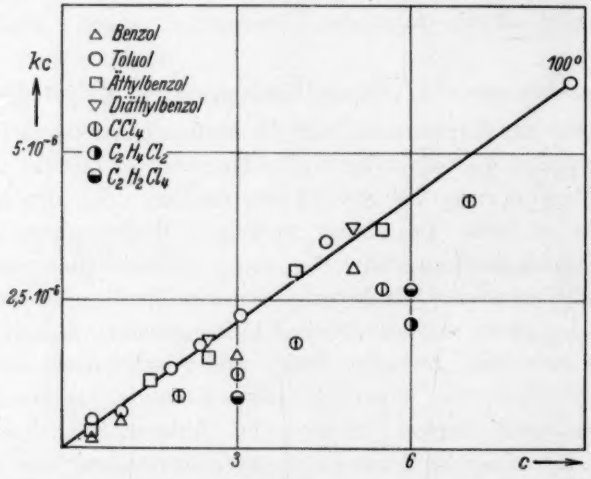


Fig. 1. Bruttoreaktionsgeschwindigkeit und Styrolkonzentration bei 100° C.

Bei den Kettenlängen (Tabelle 2 und Fig. 2) treten systematische Abweichungen von der nach Gleichung (4) geforderten Konzentrationsabhängigkeit merklich bei Äthylbenzol auf, bei dem bei den kleinen Konzentrationen zu hohe Kettenlängen gemessen wurden. Abweichungen in dieser Größenordnung waren, sowohl was die Reaktionsgeschwindigkeit als auch was die Kettenlänge betrifft, zu erwarten und lassen sich zwanglos aus den genannten Vernachlässigungen erklären.

In Fig. 2 sind die eingezeichneten Kurven nach den in Tabelle 3 angegebenen Zahlenwerten berechnet. Bei den aromatischen Lösungsmitteln wird die Wirksamkeit für Start- und Stabilisierungsreaktion in der Reihe vom Benzol über Toluol und Äthylbenzol

Tabelle 3. $k_4/k_3 \approx k_2/k_1$ der Lösungsmittel.

Lösungsmittel	k_4/k_3		
	80° C	100° C	120° C
Benzol	0·07	0·12	—
Toluol	0·13	0·17	0·22
Äthylbenzol	0·35	0·45	0·55
Diäthylbenzol	—	0·9	—
Styrol	1	1	1
Dichloräthan	—	1	—
Tetrachloräthan . . .	—	2·6	—
Tetrachlorkohlenstoff .	—	18	—

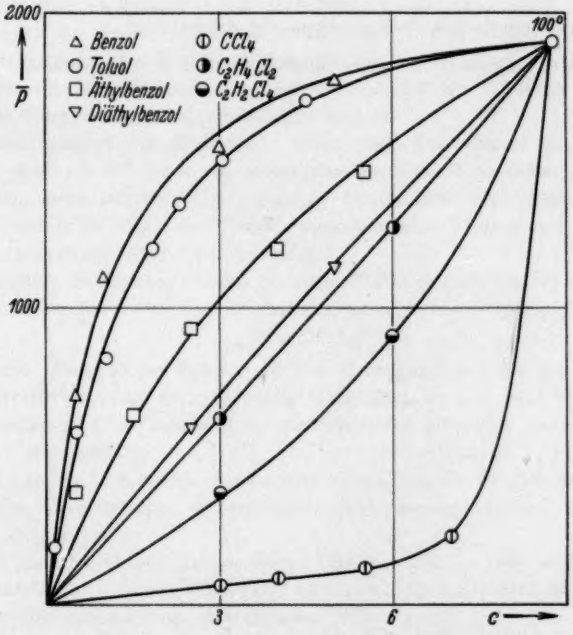


Fig. 2. Mittlere Kettenlänge $\overline{P}$ und Styrolkonzentration bei 100° C.

zum Diäthylbenzol größer. Ein rein aliphatischer Kohlenwasserstoff, Heptan (Tabelle 2), zeigt jedoch keine besonders große Wirksamkeit. Heptan verhält sich bei 100° C ungefähr wie Toluol. Der katalytische Effekt bei den Chlorverbindungen nimmt von CCl_4 über $C_2Cl_4H_2$ zu $C_2Cl_2H_4$ um ein Vielfaches ab.

Aus den Messungen bei verschiedenen Temperaturen ergibt sich für die Aktivierungsgeschwindigkeit einer Doppelbindung

in Styrol: $k_1 = 5{\cdot}7 \cdot 10^5 \cdot e^{-26000/RT}$
in Äthylbenzol: $k_2 = 1{\cdot}3 \cdot 10^7 \cdot e^{-28900/RT}$
in Toluol: $k_2 = 1{\cdot}7 \cdot 10^7 \cdot e^{-29800/RT}$.

Es muß betont werden, daß alle angegebenen Zahlenwerte in Anbetracht der weitgehenden Vernachlässigungen recht ungenau sind und die Sachlage in erster Linie qualitativ kennzeichnen sollen.

Wir sind Herrn Prof. Dr. H. MARK für seine wertvollen Unterstützungen zu großem Dank verpflichtet.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

Hamburg, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Zur Passivität des Chroms. VI.

Von

Erich Müller.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 2. 11. 37.)

Aus zahlreichen Einzelversuchen und Versuchsreihen ergibt sich folgendes Bild für die Passivität des Chroms und ihren Übergang zur Aktivität.

An der idealen Oberfläche reinen Chroms kann sich das Gleichgewicht[1]) unter wässerigen Säurelösungen

$$Cr \rightleftarrows Cr^{2+} + 2\ominus$$

nicht einstellen, es kann sich das Metall nicht elektromotorisch betätigen. Denn dazu gehört die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht, die verlangt, daß das Dielektrikum, das Wasser, hinter die Oberflächenatome gelangt, was wegen der Dichte des Metalls nicht ohne weiteres möglich ist. Vielmehr müssen zu dem Ende die Oberflächenatome gelockert werden.

Dieses gelingt mit Sicherheit, wenn man dem Chrom negative Ladungen zuführt, wodurch H^+-Ionen zu atomarem Wasserstoff entladen werden, indessen nur dann, wenn letzterer einen solchen Druck bzw. eine solche Konzentration erreicht, daß er zwischen die Oberflächenatome einzudringen und sie eben dadurch zu lockern vermag (Aktivierungsdruck).

Ist diese Lockerung einmal an einer Stelle eingetreten, so wird der an den dabei auftretenden gelockerten Atomen ermöglichte Vorgang

$$Cr = Cr^{2+} + 2\ominus \qquad (1)$$

immer die Minusladung liefern, die zur Erzeugung des Aktivierungsdruckes des Wasserstoffes an einer anderen Stelle nötig sind, so daß jetzt ohne irgendwelche Hilfe sämtliche Oberflächenatome nacheinander gelockert werden, das Cr also aktiv ist und bleibt.

Es handelt sich mithin darum, nur einmal das Cr auf das dem Aktivierungsdruck des Wasserstoffes entsprechende Aktivierungspotential zu heben. Dann hilft es sich selber.

An der Idealoberfläche des reinen Chroms kann — eben weil der Vorgang (1) nicht stattfindet — keine Beladung auftreten. Es kann deshalb von allein nicht aktiv werden, sondern nur mit fremder Hilfe.

Ein reines Chrom gibt es aber nicht. Elektrolyt-Chrom (El.Cr.) enthält Wasserstoff, Thermit-Chrom (Therm.Cr.) andere Verunreinigungen, und diese Fremdstoffe bedingen das Vorhandensein oder Freilegen von wenigen Lockeratomen durch die Säure, die nun unter Bildung von Cr^{2+} die Aufladung besorgen.

---

[1]) Der Gedanke, daß die Passivität auf einer Trägheit in der Ionenbildung beruht, wurde zuerst von Le Blanc ausgesprochen. Z. Elektrochem. **9** (1903) 636; **11** (1905) 705. Z. physik. Chem. **46** (1903) 213. Boltzmann-Festschrift 1904, 183. Chem. News **109** (1914) 63. Die Ursache für diese Trägheit wird dort aber anders aufgefaßt als hier.

Die wenigen Lockeratome sind die Vorkämpfer der gesamten Front der in riesiger Überzahl vorhandenen nicht gelockerten Oberflächenatome. Jeder einzelne beteiligt sich mit zwei Elektronen an der Aufladung und opfert sich dabei.

Den Siegeszug dieser Vorkämpfer kann man sehr schön an dem Potentialgang während der Inkubationszeit verfolgen (siehe Fig. 1, S. 99). Sind ihrer zu wenig, so werden sie unter Umständen das Ziel, das *Cr* auf das Aktivierungspotential zu heben, nicht erreichen. Aber selbst, wenn die Zahl der Vorkämpfer groß genug ist, wird das nicht der Fall sein, wenn ihnen Feinde entgegentreten, welche die von ihnen nach

$$Cr \rightarrow Cr^{2+} + 2\ominus \qquad (1)$$

gelieferten Elektronen vernichten, z. B. die Salpetersäure nach

$$2\ominus + HNO_3 = HNO_2 + O^{2-}. \qquad (2)$$

Denn jeder Potentialhub, den sie nach (1) herbeiführen, wird nach (2) wieder rückgängig gemacht. Sie brauchen sich dann zwecklos auf. Aber nun, wenn dieses geschehen ist, wenn das *Cr* seine Vorkämpfer eingebüßt hat, kann es von allein nicht mehr aktiv werden. Dann müssen wir ihm helfen: durch Kratzen seiner Oberfläche unter der Säure neue Vorkämpfer schaffen oder mit einer angelegten EMK Wasserstoff vom Aktivierungsdruck erzeugen.

Die Bedeckungstheorie der Passivität vermag in keinem Falle die bei der Einwirkung des Chroms auf Säuren gemachten zahlreichen Beobachtungen restlos zu erklären. Sie steht vielmehr vielfach zu ihnen im Widerspruch und muß zumindest für diesen Fall der Passivität abgelehnt werden.

In einer Reihe früherer Untersuchungen[1]) über das Verhalten des Chroms gegen wässerige Säurelösungen konnte im wesentlichen folgendes festgestellt werden:

1. Chrom wird in Säurelösungen nur dann aktiv, wenn es eine bestimmte negative Aufladung bekommt, welche Aktivierungspotential genannt wurde,

2. auf dieses kann man das Chrom bringen und es aktiv machen, wenn man es

a) mit Hilfe einer äußeren EMK kathodisch polarisiert,

b) an seiner Oberfläche reibt bzw. kratzt,

3. von allein, ohne jene Manipulationen, wird das Chrom bei Zimmertemperatur normalerweise nur in Salzsäure, nicht aber in Schwefelsäure, aktiv,

4. in den Fällen, wo von allein Aktivität eintritt, bedarf es dazu meist einer gewissen Zeit, der Inkubationszeit.

[1]) Z. Elektrochem. **36** (1930) 963; **37** (1931) 185; **43** (1937) 42. Z. physik. Chem. (A) **159** (1932) 68; **176** (1936) 273. Drei wichtige Arbeiten über die Passivität des Chroms von A. H. W. Aten, Proceedings **20**, Nr. 6 und 8 und **21**, Nr. 1 und 2, in denen den meinen ähnliche Gedanken entwickelt werden, wurden mir erst nach meiner letzten Publikation bekannt.

Die weitere Beschäftigung mit dem Gegenstand, deren Ergebnisse hier mitgeteilt werden sollen, zeigten, daß diese früheren Feststellungen nach verschiedener Richtung hin zu ergänzen sind. Man hat bisher nicht berücksichtigt, daß man es nie mit reinem Chrom zu tun hat. Das Thermit-Chrom enthält allerhand Verunreinigungen, das Elektrolyt-Chrom enthält Wasserstoff, und diese Fremdstoffe sind für das Verhalten des Metalls gegen Säuren von wesentlicher Bedeutung.

Ich habe bei Fortführung der Untersuchung streng unterschieden zwischen Elektrolyt-Chrom (El.Cr.) und Thermit-Chrom (Therm.Cr.), und da der jeweilige Zustand am Metall unter Säure durch sein Potential gekennzeichnet ist, wurde dieses in der Regel verfolgt. Es wurde gemessen gegen die Normalcalomelelektrode *Hg*, Hg_2Cl_2, n-*KCl*.

In dieser Mitteilung beschränke ich mich auf das Verhalten des *Cr* gegen 2 mol. *HCl* und mol. H_2SO_4 bei Zimmertemperatur.

I. Einiges über die Herstellung der Chromelektroden.

1 Elektrolyt-Chrom.

Bei den bisher vorliegenden Untersuchungen, eigenen wie fremden, wurden elektrolytisch dünn mit Chrom überzogene Kupferbleche benutzt. In den Fällen, wo das *Cr* längere Zeit mit einer Säurelösung in Berührung bleiben soll, ist das nicht unbedenklich. Ich habe beobachtet, daß bei solchen Elektroden, wenn sie 1 Tag in konzentrierter Salpetersäure lagen, das Kupfer der Mutterkathode vollständig in Lösung ging, während das *Cr* in feinen Flittern zurückblieb, ein Zeichen, daß das *Cu* mit der Säure durch die Chromschicht hindurch in Berührung kommt[1]), und eine Gefahr, daß auch in anderen Säuren dadurch die gemessenen Potentiale des *Cr* beeinflußt werden. Deshalb wurden nur solche Versuche bewertet, bei denen als Mutterkathode ein Platinblech (6 cm^2) diente, das sehr dick mit *Cr* elektrolytisch überzogen war (5 bis 7 g *Cr*). Der *Cr*-Niederschlag (bei 40° aus Chromsäurelösung in bekannter Weise gewonnen) war glänzend und an den Rändern mit Knollen versehen.

2. Thermit-Chrom.

Ausgewählte Stücke von rißfreier Oberfläche wurden angebohrt und ein in die Bohrung gut passender dicker Kupferdraht eingekeilt. Dieser wurde mit Picein überschmolzen. Ein Glasrohr wurde dann über ihn bis auf das Chromstück geschoben und dieses Rohr wieder mit Picein an der Berührungsstelle mit dem Metall vergossen. Im allgemeinen wurden diese Elektroden bis über den Piceinverguß in die Säurelösung getaucht. Nur wenn das Metall längere Zeit in konzentriertem HNO_3 bleiben sollte, wurde die Elektrode nur so weit eingesenkt, daß die Säure das Picein eben noch nicht berührte, oder es wurde ein anderes Meßverfahren angewendet (siehe S. 102, Fußnote 1).

[1]) Denn es fand sich in der Salpetersäure kein gelöstes Chrom.

II. Versuche mit Elektrolyt-Chrom.

A. Verhalten gegen 2 mol. *HCl*.

Frisch hergestelltes El.Cr. ist in 2 mol. *HCl* sofort aktiv. Hat es einige Zeit seit Herstellung an der Luft gelegen, dann verstreicht bis zum Eintritt des aktiven Zustandes eine Inkubationszeit, die aber meist kleiner als 1 Minute ist. Während derselben kann man bei schnellem Messen Potentiale von -420 bis -560 mV beobachten, die dann auf ~ -860 mV springen. Das reversible Wasserstoffpotential liegt etwa bei -280 mV. Durch den schnellen Eintritt der Aktivität in 2 mol. *HCl* unterscheidet sich das El.Cr. wesentlich vom Therm.Cr., welches einer längeren Inkubationszeit bedarf (siehe Abschnitt III, A).

Das Verhalten des El.Cr. gegen 2 mol. *HCl* ist leicht zu verstehen. Man kann jedes *Cr* in Säure aktiv machen, wenn man es kathodisch auf das Aktivierungspotential lädt. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden[1]), daß das daher kommt, daß der kathodisch entladene *H* nach Erreichung eines bestimmten Druckes in die Oberfläche des Metalls einzudringen und die Atome zu lockern vermag, wodurch an ihnen der Vorgang

$$Cr \rightarrow Cr^{2+} + 2\ominus,$$

der an der unlädierten Oberfläche nicht stattfinden kann, ermöglicht wird.

Chrom kann man elektrolytisch nur abscheiden, wenn an der zu verchromenden Elektrode ein sehr negatives Potential herrscht. Dadurch wird auch der stets gleichzeitig abgeschiedene Wasserstoff einen hohen Druck besitzen und in dieser Form atomar vom *Cr* eingeschlossen gelöst. El.Cr. ist daher — zum Unterschied vom Therm.Cr. — ein schon von vornherein durch den aufgenommenen Wasserstoff gelockertes *Cr*, und daher in 2 mol. *HCl* sofort aktiv.

B. Verhalten gegen mol. H_2SO_4.

Etwas anders verhält sich das El.Cr. gegen mol. H_2SO_4. Frisch hergestellt wird es manchmal aktiv, manchmal nicht. Im ersten Falle zeigt es sofort nach dem Eintauchen in die Säure ein Potential, welches negativer ist als -560 mV, im letzteren Fall ein positiveres. Vermutlich liegt das an der verschiedenen Stromdichte, mit der das El.Cr. zur Abscheidung gelangte. Denn je größer diese ist, um so

[1]) E. Müller und V. Čupr, Z. Elektrochem. **43** (1937) 42.

größer ist der Druck des mit dem *Cr* abgeschiedenen und von ihm aufgenommenen Wasserstoffes. Soll das frisch hergestellte *Cr* in einer Säure aktiv werden, so muß der Druck des in ihm gelösten Wasserstoffes die dem Aktivierungspotential entsprechende Größe besitzen. Diese ist bei H_2SO_4 negativer als bei HCl, und darauf dürfte der Unterschied im Verhalten des El.Cr. gegen diese beiden Säuren mit begründet sein.

Wird das frisch hergestellte El.Cr. in mol. H_2SO_4 nicht aktiv, so ändert sich sein Potential mit der Zeit nach positiven Werten (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1.

Zeit nach dem Eintauchen in H_2SO_4	π
sofort	−560
nach 10 Minuten	−520
„ 30 „	−500
„ 70 „	−440

Zweierlei kann dafür verantwortlich gemacht werden: die oxydierende Wirkung des in der H_2SO_4 gelösten Sauerstoffes und die Reaktion

$$2\,H \rightarrow H_2.$$

Um erstere auszuschließen, wurde ein El.Cr. unter peinlichem Ausschluß der Luft unter Wasserstoff untersucht (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2.

Zeit nach dem Eintauchen in H_2SO_4	π
sofort	−560
nach 25 Minuten	−480
„ 50 „	−440
„ 1 Tage	−440
„ 4 Tagen	−440
„ 5 „	−440
„ 6 „	−440
Nach Verdrängen des H_2 durch Luft und Stehenlassen an dieser:	
nach 1 Tag	−410
„ 60 Tagen	+ 13

Hieraus scheint hervorzugehen, daß der Vorgang $2\,H \rightarrow H_2$ an der Oberfläche verhältnismäßig schnell verläuft, bis dadurch sein Druck auf einen dem Potential von −440 mV entsprechenden Wert gesunken ist (wahrscheinlich der Überspannungswert) und danach

aufhört. Andererseits muß geschlossen werden, daß die oxydierende Wirkung auf den Wasserstoff beim in der Säure gelösten Sauerstoff ganz ungeheuer viel geringer ist als bei der Salpetersäure (siehe Kap. II C), denn das El.Cr. der Tabelle 2, welches 60 Tage ohne Sauerstoffausschluß in der H_2SO_4 gelegen hatte, wurde, in 2 mol. *HCl* gebracht, schon in $^1/_2$ Minute aktiv, ein Zeichen, daß die Elektrode trotzdem noch Wasserstoff hohen Druckes enthielt.

C. Verhalten des El.Cr. nach Vorbehandlung mit konz. HNO_3.

a) Gegen mol. *HCl*.

Welche Rolle der Wasserstoff für den Zustand des El.Cr. spielt, geht aus dem Verhalten des letzteren gegen konz. HNO_3 hervor. Ist das El.Cr. aktiv gegen 2 mol. *HCl*, weil es *H*-haltig ist, dann müßte es passiv werden, wenn man den Wasserstoff entfernt.

Um dieses zu erreichen, wurde ein El.Cr., welches nach der Herstellung über Nacht trocken an der Luft gelegen hatte und danach innerhalb einer halben Minute in 2 mol. *HCl* aktiv wurde, 80 Tage in einer Stöpselflasche unter konz. HNO_3 liegen gelassen. Es hatte sich kein Chrom gelöst. Nach dieser Zeit wurde es gut gewaschen, und in 2 mol. *HCl* gebracht. Jetzt brauchte es 12 Tage, um aktiv zu werden. Ohne die Vorbehandlung mit HNO_3 war die Inkubationszeit $^1/_2$ Minute, nach der Vorbehandlung 12 Tage.

Beraubt man also ein El.Cr. seines Wasserstoffes, so wird es für normale Beobachtungszeiten gegen 2 mol. *HCl* passiv. Genauer ausgedrückt bleibt es etwa 30000mal so lange passiv wie wasserstoffhaltiges El.Cr.

Der Potentialgang während der langen Inkubationszeit unter 2 mol. *HCl* findet sich in Tabelle 3.

Tabelle 3.

Zeit nach dem Eintauchen in *HCl*	π in mV	
120 Minuten	+780	passiv
1 Tag	+680	
2 Tage	+664	
3 „	+640	
4 „	+626	
5 „	+600	
8 „	+495	
9 „	+450	
10 „	+415	
11 „	+325	
14 „	−850	aktiv

Während der ersten 2 Tage waren 8 mg *Cr* in Lösung gegangen, später nichts mehr.

Die Inkubationszeit, welche das El.Cr. nach der Vorbehandlung mit konz. HNO_3 in 2 mol. *HCl* zeigt, d. h. die Zeit, die es passiv bleibt, hängt aber von der Länge der Vorbehandlung mit HNO_3 ab. Ein El.Cr. gleicher Schichtdicke wie das der Tabelle 3, das nur 20 Minuten der Einwirkung der HNO_3 ausgesetzt war, hatte eine Inkubationszeit von nur 25 Minuten. Der Potentialgang während derselben findet sich in Tabelle 4.

Tabelle 4.

Zeit nach dem Eintauchen in *HCl*	π in mV	
sofort	−160	passiv
5 Minuten	−285	
15 „	−378	
20 „	−418	
21 „	−427	
22 „	−437	
23 „	−437	
24 „	−453	
25 „	−850	aktiv

Des weiteren hängt die durch die Vorbehandlung mit HNO_3 erzielte Passivität in ihrer Dauer von der Dicke des elektrolytischen Chromüberzuges ab. Diese war beim El.Cr. der Tabelle 3 bedeutend. Daher bedingte eine Inkubationszeit von 12 Tagen eine 80tägige Vorbehandlung. Die Chromschüppchen, welche entstehen, wenn man ein mit Chrom dünn überzogenes Kupferblech unter Auflösen des letzteren in konz. HNO_3 nur einen Tag (siehe S. 91) beläßt, wurden unter 2 mol. *HCl* in 8 Wochen nicht aktiv.

Es sieht deshalb so aus, als ob das El.Cr. der Tabelle 3 trotz der so langen Einwirkung der HNO_3 noch nicht völlig vom Wasserstoff befreit war.

Diese Tatsachen sind leicht zu erklären. Bringt man El.Cr. kurz nach seiner Herstellung, also wasserstoffhaltig, in konz. HNO_3, so wird durch letztere der *H* verbrannt. Diese Verbrennung vollzieht sich nur an der Oberfläche, an welche der *H* aus dem Innern des Metalls durch Diffusion gelangt. Wegen der Langsamkeit der letzteren braucht die restlose Entfernung des *H* aus dem El.Cr. längere Zeit, die um so größer ist, je dicker die Chromschicht, also die Diffusionsschicht ist. Wird die Einwirkung der HNO_3 vor dem

Verstreichen dieser Zeit unterbrochen, so zeigt das El.Cr. das Verhalten eines wasserstoffhaltigen Chroms. Aus den Zahlen der Tabelle 4 kann man direkt erkennen, wie der an der Oberfläche durch die Vorbehandlung mit HNO_3 entfernte Wasserstoff allmählich durch solchen aus dem Innern ergänzt und dadurch das Potential negativer wird.

Erklärlich wird auch die Tatsache, daß das El.Cr. unter konz. HNO_3 ein viel unedleres Potential zeigt als das Platin. An letzterem beobachtet man etwa +930 mV. An einem frisch hergestellten El.Cr. zeigte sich folgender Potentialgang (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5.

Zeit nach dem Eintauchen in HNO_3	π in mV
sofort	+360
1 Minute	420
3 Minuten	445
6 „	457
20 „	515
40 „	550
60 „	566

Das El.Cr. der Tabelle 3, welches 80 Tage unter konz. HNO_3 gelegen hatte, wies dagegen unter dieser ein Potential von +860 auf. Daß es noch unter dem am Platin gemessenen Wert bleibt, ist vielleicht ein weiterer Beweis dafür, daß noch nicht sämtlicher Wasserstoff verbrannt war.

Das Potential des El.Cr. unter HNO_3 wird bestimmt durch die Geschwindigkeit, mit der diese den Wasserstoff an der Oberfläche verbrennt, und durch dessen Diffusionsgeschwindigkeit aus dem Innern des Metalls an die Oberfläche. Bezeichnet man die Konzentration des H an der Oberfläche mit C_{Ho}, die im Innern mit C_{Hi}, so darf man setzen

$$-dC_{Ho}/dt = kC_{HNO_3} \cdot C_{Ho} \text{ und } +dC_H/dt = k'(C_{Hi} - C_{Ho}).$$

In jedem Zeitmoment sind beide gleich, so daß sich ergibt, wenn C_{HNO_3} konstant gesetzt wird:

$$C_{Ho} = k'' C_{Hi}.$$

In dem Maße wie C_{Hi} mit der Zeit kleiner wird, muß es auch C_{Ho} werden und damit auch das Potential positiver.

Ganz unverhältnismäßig langsamer wird der Wasserstoff des El.Cr. verbrannt, wenn man es trocken an der Luft liegen läßt. Ein El.Cr., bei dem das 2 Monate der Fall war, zeigte, in 2 mol. *HCl* gebracht, sofort ein Potential von −426 mV. Aber schon nach $^1/_2$ Minute sprang dasselbe unter Aktivwerden des *Cr* auf −850 mV. Aus der kleinen Inkubationszeit in *HCl* nach der langen Einwirkung der Luft sowohl wie aus dem hohen Aktivpotential (siehe Abschn. IV) kann man schließen, daß das El.Cr. kaum an seinem *H* eingebüßt hatte.

b) Gegen H_2SO_4.

In mol. H_2SO_4 verhält sich ein mit konz. HNO_3 vorbehandeltes El.Cr. ähnlich wie in 2 mol. *HCl*. Je länger die Vorbehandlung stattfindet, um so langsamer erfolgt der Abfall von positiven zu negativen Potentialen (siehe Tabelle 6). Bei den Versuchen der Tabelle 6 wurde so verfahren. Das frisch hergestellte El.Cr. wurde 1 Tag in konz. HNO_3 gegeben, danach gewaschen und anschließend das Potential in mol. H_2SO_4 verfolgt. Nun kam es wieder 4 Tage in die HNO_3 und nach dem Waschen in mol. H_2SO_4, und so fort.

Tabelle 6. Dauer der Vorbehandlung in konz. HNO_3.

n in mol. H_2SO_4	1 Tag	5 Tage	9 Tage
sofort	+800	+830	+850
nach 10 Minuten	700	775	800
„ 35 „	580	680	725
„ 65 „	420	650	675
„ 95 „	245	620	645

III. Versuche mit Therm.-Cr.

A. Verhalten in 2 mol. *HCl*.

Wesentlich komplizierter als beim El.Cr. liegen die Verhältnisse beim Therm.Cr. Bei ihm beobachtet man regelmäßig, daß es unter 2 mol. *HCl* nicht sofort, wie das El.Cr., aktiv wird, sondern daß es dazu einer längeren Inkubationszeit bedarf, die aber bei den einzelnen *Cr*-Proben sehr verschieden sein kann.

Die Angaben der Tabelle 7 beziehen sich auf zwei Chrommuster, die mir von der Firma Th. Goldschmidt (Essen) zu Beginn dieses Jahres dankenswerterweise zur Verfügung gestellt wurden. Sie hatten die Bezeichnung Charge 1 und 2. Beide unterschieden sich rein äußerlich dadurch, daß bei 2 viel mehr ausgedehnte spiegelnde

Flächen vorhanden waren als bei 1. Durch Schlagen mit einem Hammer ließen sich bei 2 verhältnismäßig leicht sehr regelmäßige, oft würfelförmige Stücke mit spiegelnden Flächen abspalten. Bei Charge 2 war das Zerspalten wesentlich schwieriger und führte in der Regel zu unregelmäßigen Stücken.

Tabelle 7. Inkubationszeit bei Einwirkung frisch abgespaltener Stücke von Therm.Cr. auf 2 mol. *HCl*.

	Charge 1			Charge 2	
Muster Nr.	I	II	III	IV	V
Inkubationszeit in Minuten	255	310	185	105	230
Gewicht der Stücke ungefähr Gramm	25	15	10	30	20

Die Muster wurden durch Zerschlagen größerer Stücke gewonnen. Um sie von kleinen, lose haftenden Splittern zu befreien, wurden sie mit einer Wurzelbürste behandelt.

Aus den Angaben der Tabelle 7 erkennt man, daß die Inkubationszeiten selbst bei ein und derselben Charge in weiten Grenzen schwanken. Bei der Untersuchung des Einflusses der Art und Konzentration der Säure erhielt ich die Werte der Tabelle 8 bei drei fast gleich großen Würfeln der Charge 2 mit spiegelnden Flächen von etwa 30 g Gewicht.

Tabelle 8.

Muster Nr. in	VI mol. H_2SO_3	VII 2 mol. *HCl*	VIII mol. *HCl*
Inkubationszeit in Minuten	∞	37	97

Hier in Tabelle 8 hat das Chrom in 2 mol. *HCl* eine wesentlich kleinere Inkubationszeit, als die Muster der gleichen Charge in der gleichen Säure bei Tabelle 7.

Noch bedeutend kürzere Inkubationszeiten, bis herab zu 5 Minuten, wiesen ab und zu Therm.Cr.-Stücke unbekannter Provenienz auf, die im Laboratorium vorgefunden wurden.

Um zu sehen, was während der Inkubationszeit vor sich geht, wurden weitere drei Chromstücke der Charge 2 mit kupferner Zuleitung versehen (siehe Abschn. I, 2), so daß die Potentiale zeitlich verfolgt werden konnten. Die Resultate sind in Fig. 1 zusammengefaßt. Kurve 1 und 2 wurden bis zum Eintritt der Aktivität verfolgt, Kurve 3 vorher unterbrochen.

Wie aus Fig. 1 hervorgeht, lädt sich das Therm.Cr. unter 2 mol. *HCl* während der Inkubationszeit mehr oder weniger schnell negativ; es zeigt eine Selbstpolarisation, durch die schließlich das Aktivierungspotential erreicht wird und mit einem Sprung Aktivität eintritt.

Das Therm.Cr. verhält sich also ähnlich wie das El.Cr., das eine kürzere Zeit mit HNO_3 vorbehandelt war (siehe Abschn. II, C. a, Tabelle 4). Da das Therm.Cr. keinen Wasserstoff enthält, so hätte man erwarten können, daß es sich so verhält wie jenes El.Cr., welches durch 80tägige Vorbehandlung mit HNO_3 seines Wasserstoffgehaltes beraubt worden war (siehe Abschn. II, C, a, Tabelle 3). Das ist aber nicht der Fall. Denn die Inkubationszeit des letzteren beträgt in 2 mol. *HCl* 12 Tage, die des Therm.Cr. nur wenige Stunden. Es muß deshalb beim Therm.Cr. etwas anderes vorhanden sein, was die Negativierung des Potentials, die Selbstpolarisation, bewerkstelligt, etwas, das beim El.Cr. fehlt bzw. eine untergeordnete Rolle spielt, etwas, das unter Säuren die Entstehung von Lockerstellen bedingt, an denen dann der Vorgang $Cr \rightarrow Cr^{2+} + 2\ominus$ stattfinden kann.

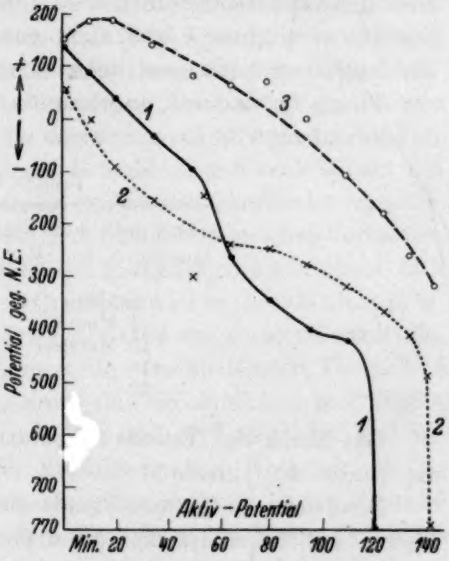


Fig. 1. Potentialgang von Therm.Cr.-Stücken während der Inkubationszeit.

B. Verhalten in mol. H_2SO_4.

Von den Chargen 1 und 2 wurden je zwei Stücke in mol. H_2SO_4 gebracht und ihr Potential über längere Zeit verfolgt (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9.

Muster Nr.	Charge 1		Charge 2	
	IX	X	XI	XII
π nach 1 Minute	− 240	− 200	+ 60	− 40
π „ 2 Tagen	+ 20	+ 60	+ 200	− 20
π „ 6 „	+ 20	+ 60	+ 100	− 20
π „ 20 „	+ 60	+ 80	+ 20	± 0

Die Daten der Tabelle 9 lassen eine Selbstpolarisation, ein zeitliches Negativerwerden, wie in 2 mol. *HCl*, nicht erkennen, eher eine Neigung zum Gegenteil. Von einer Erreichung des Aktivierungspotentials ist keine Rede. Wenn nun die Selbstpolarisation in 2 mol. *HCl* darauf zurückgeführt wird, daß das Therm.Cr. Lockerstellen besitzt, so müßten solche auch unter H_2SO_4 vorhanden sein, sich nur langsamer betätigen (siehe S. 103).

Therm.Cr. anderer, unbekannter älterer Herkunft zeigte hier und da ein anderes Verhalten. So gab ein Stück die Werte der Tabelle 10.

Tabelle 10.

Zeit nach dem Eintauchen in mol. H_2SO_4	π in mV
sofort	−200
1 Minute	−240
10 Minuten	−360
15 „	−400
20 „	−410

Das Stück der Tabelle 10 betätigte also mehr Lockerstellen als die Stücke der Tabelle 9.

Besonders aufklärend sind zwei Parallelversuche mit zwei Therm.Cr.-Stücken aus dem alten Vorrat. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 11. Die *Cr*-Stücke befanden sich unter H_2SO_4, jedes in einem besonderen Gefäß.

Tabelle 11.

Zeit nach dem Eintauchen in mol. H_2SO_4	π in mV	
	Muster 1	Muster 2
9 Tage	−400	−60
19 „	−370	−40
24 „	Lösung milchig	Lösung klar
26 „	−370	−40
33 „	−360	−20
	Lösung milchig starker Bodensatz	Lösung klar

Muster 1 sah nach Beendigung des Versuches unscheinbar grau und angefressen aus, Nr. 2 war dagegen glänzend. Die milchig getrübte Lösung von Muster 1 wurde unter Zusatz von etwas K_2SO_4 zur Sedimentation gebracht und dann filtriert. Das Filtrat enthielt 1·4 mg *Cr*. Der Filterrückstand wog 0·05 g und enthielt im wesentlichen SiO_2, und in kleinen Mengen *Cr*, *Al* und *Fe*. Muster 2 zeigte dagegen einen nur ganz geringen Filterrückstand.

Deutlich wird durch diesen Versuch nahegelegt, daß, da das Muster 1 stark verunreinigt war, es die Verunreinigungen sind, welche negative Potentiale und daher Lockerstellen bei der Berührung von Säure und Metall im Gefolge haben.

Ich habe daraufhin größere Mengen der verschiedensten Therm.Cr.-Muster, auch solche der Charge 1 und 2, in Lösung gebracht und gefunden, daß die Lösungen stets beim Filtrieren auf dem Filter Rückstände hinterließen, bald mehr, bald weniger. Daraus darf geschlossen werden, daß es ein reines Therm.Cr. nicht gibt. Grad und Art der Verunreinigungen sind bei verschiedenen Schmelzen und auch bei ein und derselben Schmelze an verschiedenen Stellen der Oberfläche verschieden. Deshalb zeigen auch nie zwei Chromstücke ein gleiches Verhalten, insonderheit auch nicht hinsichtlich der Inkubationszeit in 2 mol. *HCl* (siehe Abschn. III, A). Aus diesem Grunde erwies es sich als nicht möglich, den Einfluß der Konzentration der *HCl* auf diese zu ermitteln.

Nur in einer Beziehung stimmen die verschiedensten Therm.Cr.-Muster nach meiner Erfahrung überein, daß sie nämlich in mol. H_2SO_4 nicht von allein aktiv werden, was in 2 mol. *HCl* stets der Fall ist. Ich habe Therm.Cr.-Stücke der verschiedensten Herkunft bis zu 9 Monaten unter mol. H_2SO_4 belassen, ohne daß der aktive Zustand eintrat. Dieser Unterschied in dem Verhalten des Therm.Cr. gegen die beiden Säuren blieb auch bestehen, wenn statt 2 mol. *HCl* nur mol. *HCl* genommen wurde, die in der *H*-Ionenkonzentration der mol. H_2SO_4 näher kommt.

C. Verhalten nach Vorbehandlung mit konz. HNO_3.

a) In 2 mol. *HCl*.

Ein Stück Therm.Cr. wurde einen Tag unter konz. HNO_3 belassen. Nach dem Waschen wies es in 2 mol. *HCl* den Potentialgang der Tabelle 12 auf.

Tabelle 12.

Zeit nach dem Eintauchen in 2 mol. *HCl*	π in mV	
sofort	+820	passiv
10 Minuten	820	
1 Stunde	760	
2 Stunden	720	
6 „	660	
1 Tag	580	
2 Tage	350	
3 „	+100	
4 „	−800	aktiv

Ein Stück Therm.Cr. wurde 90 Tage in konz. HNO_3 belassen. Nach dem Waschen zeigte es in 2 mol. HCl den Potentialgang der Tabelle 13. Nach 4 Monaten war es noch nicht aktiv geworden.

Tabelle 13[1]).

Zeit nach dem Eintauchen in 2 mol. HCl	π in mV	
sofort	—	passiv
2 Tage	—	
3 „	—	
4 „	—	
7 „	—	
9 „	—	
10 „	+600	
13 „	+610	
19 „	+650	
28 „	+670	
4 Monate	+660	

Wir sehen hier wieder, daß die Inkubationszeit auch des Therm.Cr. in 2 HCl, welche ohne Vorbehandlung mit HNO_3 nur wenige Stunden in maximo beträgt, durch lange Vorbehandlung mit HNO_3 scheinbar unendlich groß wird.

Dies ist nur so zu erklären, daß die Lockerstellen, die ein erschmolzenes Therm.Cr.Stück besitzt, oder die zunächst unter Säure entstehen, beim langen Liegen unter HNO_3 beseitigt werden, so daß danach in 2 mol. HCl nichts mehr da ist, was die Selbstpolarisation zum Aktivierungspotential herbeiführen könnte.

b) In mol. H_2SO_4.

Nach der Vorbehandlung mit HNO_3 verhält sich das Therm.Cr. gegen mol. H_2SO_4 ähnlich wie gegen 2 mol. HCl. Von dem stark positiven Potential, welches es durch diese Vorbehandlung angenommen hat, geht es, wenn diese nicht zu lange angedauert hat,

[1]) Bei diesem Chromstück war kein kupferner Zuleitungsdraht vorhanden. Bei der außerordentlich langen Einwirkungsdauer der HNO_3 wäre es immerhin möglich gewesen, daß das isolierende Picein zerstört worden, und daß das Cu mit der Säure in Berührung gekommen wäre. Nach der Vorbehandlung mit HNO_3 konnte natürlich zwecks Messung der Potentiale in HCl die Kupferzuleitung nicht angebracht werden, ohne den in der HNO_3 geschaffenen Oberflächenzustand zu ändern. Um aber dennoch einen Aufschluß über das Potential in der HCl zu bekommen, wurde zwecks Messung derselben eine Platinsonde fest auf das Chrom gedrückt, wenigstens in den späteren Stadien.

wie in *HCl* allmählich zu negativen Werten über, ohne aber aktiv zu werden.

Ein Therm.Cr. der Charge 2 lag 1 Tag in konz. HNO_3. Danach gewaschen zeigte es einen Potentialgang wie in Tabelle 14, Muster 1, in mol. H_2SO_4. Daneben ist die analoge Messung der Tabelle 12 in 2 mol. *HCl* gesetzt (Muster 2), um einen Vergleich der beiden Säuren unmittelbar vor Augen zu haben.

Tabelle 14.

Zeit nach dem Eintauchen in Säure	π in mV	
	Muster 1 unter H_2SO_4	Muster 2 unter *HCl*
sofort	+800	+820
10 Minuten	760	820
1 Stunde	660	760
2 Stunden	610	720
6 „	360	660
1 Tag	400	580
2 Tage	320	350
3 „	280	+100
4 „	+260	−800
	passiv	aktiv

Zum Verständnis des Verhaltens des Therm.Cr. gegen Säuren mag noch folgende Überlegung dienen. Wenn sich Lockerstellen betätigen, dann finden folgende Vorgänge statt:

$$1.\ Cr + 2\,H^+ = Cr^{2+} + 2\,H$$
$$2.\ 2\,H \rightarrow H_2$$
$$\text{Sa.}\ Cr + 2\,H^+ = Cr^{2+} + H_2.$$

Bezeichnet man die Zahl der Lockerstellen mit Z, so gilt für die Geschwindigkeiten von 1 und 2:

$$v_1 = kZ$$
$$v_2 = k' C_H^2.$$

Solange $v_1 > v_2$ ist, wird C_H wachsen und das Potential negativer werden. Ist schließlich $v_1 = v_2$ geworden, dann gilt:

$$C_H = k\sqrt{Z}.$$

Erreicht dieser Grenzdruck den Aktivierungsdruck, bei dem der Wasserstoff in die Oberfläche des Metalls einzudringen vermag, dann wird das *Cr* aktiv. Dieser Fall tritt in 2 mol. *HCl* ein, nicht aber in mol. H_2SO_4. Das kommt daher, daß bei gleichem Z v_1 bei

H_2SO_4 kleiner ist als bei HCl. Diesen Unterschied habe ich früher[1]) bereits zu erklären versucht und ihn auf den verschiedenen Radius der Anionen zurückgeführt. v_1 ist um so kleiner, je größer dieser, der mit A bezeichnet sei. Man kann dann setzen:

$$C_H = k\sqrt{Z/A}.$$

Dieser Grenzdruck liegt bei H_2SO_4 wegen des großen A immer unter dem Aktivierungsdruck. Bei starker Verunreinigung des Therm.Cr., also bei großem Z, kommt er ihm nahe, bei geringer Verunreinigung bleibt er stark zurück. Trotzdem nun in mol. H_2SO_4 keine Aktivität eintritt, spielt sich doch unter Betätigung der Lockerstellen der Vorgang:

$$Cr + 2\,H^+ = Cr^{2+} + H_2,$$

wenn auch mit kleiner Geschwindigkeit, ab.

Wie aus den Versuchen an mit konz. HNO_3 vorbehandeltem Therm.Cr. hervorgeht, verschwinden nun die Lockerstellen bei ihrer Betätigung. Deshalb kann unter H_2SO_4 — wo keine Aktivität eintritt — der Fall vorkommen, daß C_H zunächst steigt, um dann mit der Zeit wieder abzufallen, wie tatsächlich auch beobachtet wurde.

Wenn nun das Therm.Cr. unter H_2SO_4, ohne aktiv zu werden, Lockerstellen betätigt, so muß es dabei Lockerstellen einbüßen. Es muß dann nach längerer Vorbehandlung mit H_2SO_4 — so wie bei Vorbehandlung mit konz. HNO_3 — in 2 mol. HCl eine größere Inkubationszeit aufweisen, was durch den Versuch bestätigt wird.

Ein Stück Therm.Cr. hatte 100 Tage unter mol. H_2SO_4 gelegen. Danach wurde es in 2 mol. HCl gebracht. Noch nach 8 Tagen war keine Aktivität eingetreten, was ohne Vorbehandlung mit H_2SO_4 in wenigen Stunden stets der Fall ist.

Im Falle der Salzsäure, wo wegen des kleinen A der Grenzdruck den Aktivierungsdruck erreicht, ist die Geschwindigkeit, mit der dies geschieht, — die Inkubationszeit: $V = v_1 - v_2$ — von Z abhängig, weil es v_1 ist.

Es muß allerdings bei diesen Überlegungen angenommen werden, daß der Vorgang

$$2\,H = H_2$$

an der Oberfläche des Metalls nicht umkehrbar ist, wofür folgender Versuch spricht.

---

[1]) Z. Elektrochem. **43** (1937) 48.

Eine Elektrode aus Therm.Cr., Charge 2, wurde in mol. H_2SO_4 halb eingetaucht, die sich in einem verschließbaren Gefäß befand. Durch dasselbe wurde ein langsamer Strom peinlichst von Sauerstoff befreiten Wasserstoffes geleitet. Dabei wurden die Potentiale der Tabelle 15 gemessen.

Tabelle 15.

Zeit nach Beginn des Versuches	π in mV
Tage 1	+80
„ 2	+40
„ 3	+30
„ 4	+20
„ 5	+12
„ 6	−10
„ 7	± 0
„ 8	+10

Das reversible Wasserstoffpotential, −280 mV, stellt sich trotz der langen Zeit nicht ein. Daraus darf geschlossen werden, daß der an der Oberfläche des Chroms elektrolytisch abgeschiedene atomare Wasserstoff nur lose gebunden ist und leicht als Gas abgegeben wird, ganz unabhängig vom äußeren H_2-Druck, im Gegensatz zu dem Wasserstoff, der, wie beim El.Cr., im Metall gelöst ist, wenigstens solange sein Druck einen bestimmten Wert nicht überschreitet.

Anmerkung 1. Nach der Bedeckungstheorie der Passivität überzieht sich das Chrom an der Luft mit einer es schützenden Oxydschicht. In *HCl* gebracht, soll es deshalb aktiv werden, weil diese Säure das Oxyd löst. Warum löst nun die Salzsäure das Oxyd nicht mehr, wenn das Chrom längere Zeit unter Schwefelsäure gelegen hatte?

IV. Das Potential des Chroms im aktiven Zustand, das Aktivpotential.

Ein merkwürdiger Unterschied zwischen Therm.Cr. und El.Cr. bedarf noch der Erwähnung und Erklärung. Wenn Chrom, sei es von selber oder durch momentane Berührung mit Zink unter einer Säure aktiv geworden ist und nun dauernd Wasserstoff entwickelt, so beobachtet man folgende Potentiale (siehe Tabelle 16).

Tabelle 16.

In Säure	Aktivpotential in mV		
	Therm.Cr.	El.Cr.	Δ
mol. H_2SO_4	−735	−840	105
2 mol. *HCl*	−762	−870	108
mol. *HCl*	−735	−867	132

Das El.Cr. zeigt immer ein wesentlich negativeres Aktivpotential als das Therm.Cr. Der Unterschied ist dadurch bedingt, daß das El.Cr. Wasserstoff gelöst enthält, Therm.Cr. aber nicht. Das geht daraus hervor, daß jenes El.Cr., welches durch 60tägige Behandlung mit konz. HNO_3 seines Wasserstoffes beraubt worden war (siehe Tabelle 3), ein Aktivpotential von nur -780 mV aufwies.

Der im aktiven Zustand sich abspielende Vorgang

$$Cr + 2\,H^+ = Cr^{2+} + H_2$$

vollzieht sich offenbar in einem kurzgeschlossenen Element. An der einen Stelle des Metalls findet die Reaktion

$$(1)\quad Cr = Cr^{2+} + 2\ominus,$$

an der anderen

$$(2)\quad 2\,H^+ + 2\ominus = H_2$$

statt.

(2) bedarf am El.Cr. eines negativeren Potentials als am Therm.*Cr.*, weil ersteres von seiner Herstellung her bereits Wasserstoff hohen Druckes gelöst enthält. El.Cr. zeigt daher eine starke Wasserstoffpolarisation, die zu überwinden ist und die in dem Mischpotential, welches wir messen, durch einen negativeren Wert zum Ausdruck kommt.

V. Verhalten des Chroms gegen Reibung.

Ich hatte früher[1]) gezeigt, daß man Chrom, welches normalerweise in mol. H_2SO_4 von allein nicht aktiv wird, durch Reiben aktiv machen kann, was auf physikalische Lockerung zurückgeführt wurde.

In Erinnerung dessen rieb ich ein Stück Therm.Cr. mit Schmirgelpapier in der Erwartung, daß es danach wegen der erzeugten Lockerstellen in mol. H_2SO_4 sich aktiv zeigen würde. Das war aber nicht der Fall. Selbst als das Stück auf der Drehbank mit einer Korundscheibe bearbeitet worden war, blieb es, in H_2SO_4 gebracht, passiv. Durch Zufall fand ich dann, daß die Reibung nur dann zur Aktivität führt, wenn das Chrom unter der Säure gerieben wird. Man kann sich davon ohne viele Hilfsmittel durch folgenden Versuch überzeugen:

Man lege auf eine Tischplatte ein Stück Schmirgelpapier und halte es mit den Fingern der linken Hand fest. Jetzt fasse man ein Stück Therm.Cr. mit den Fingern der Rechten und fahre unter kräftigem Druck mit demselben auf dem Schmirgelpapier hin und her,

[1]) E. Müller und K. Schwabe, Z. Elektrochem. **37** (1931) 189.

so daß deutliche Kratzer auf dem Metall entstehen. Gibt man danach das Chrom in die H_2SO_4, so verhält es sich passiv.

Wiederholt man den Versuch nur mit dem Unterschied, daß man das Schmirgelpapier mit der H_2SO_4 anfeuchtet, so ist das Cr, in H_2SO_4 gebracht, aktiv, allerdings nur dann, wenn man hinreichend lange oder hinreichend intensiv feucht gerieben hat. Gelingt der Versuch beim ersten feuchten Reiben nicht, dann sicher bei Wiederholung.

Man kann den Grund für die Notwendigkeit eines intensiven oder länger andauernden Reibens zwecks Erreichung des aktiven Zustandes erkennen, wenn man das zu reibende Stück, wie eingangs beschrieben (Abschn. I, 2), mit einem Kupferstab als Zuleitung versieht, so daß man nach dem Reiben sein Potential messen kann. Es zeigt sich dann folgendes:

Tabelle 17.

Ein Stück Therm.Cr. Charge 2 zeigte ungerieben in mol. H_2SO_4	$\pi = +60$ mV	
Herausgenommen, nicht gewaschen, naß kurz gerieben, wieder in mol. H_2SO_4	$\pi = -80$ „	passiv
Dasselbe wiederholt	$\pi = -210$ „	passiv
Dasselbe wiederholt	$\pi = -760$ „	aktiv
Ein zweites Stück Therm.Cr. zeigte ungerieben in mol. H_2SO_4	$\pi = \pm 0$ „	
Herausgenommen, gewaschen, getrocknet, trocken gerieben und wieder in mol. H_2SO_4	$\pi = +10$ „	passiv
Dasselbe wiederholt	$\pi = +20$ „	passiv
Dasselbe wiederholt	$\pi = -10$ „	passiv
Jetzt naß und stark gerieben	$\pi = -760$ „	aktiv

Das nasse Reiben bewirkt auf jeden Fall eine Verschiebung des Potentials nach negativen Werten durch Erzeugung von Lockerstellen, die nach

$$Cr = Cr^{2+} + 2\ominus$$

Minusladungen liefern, um so mehr, je mehr ihrer sind. Bei kurzem oder schwachem Reiben entstehen nicht genug, um die Ladung des Chroms auf das Aktivierungspotential zu heben.

Was den Unterschied im Effekt des Reibens — ob trocken oder naß — anlangt, so findet er seine Erklärung in folgendem:

In jedem Falle werden durch die Reibung physikalische Lockerstellen erzeugt. Findet das Reiben trocken an der Luft statt, dann werden diese sofort vom Sauerstoff erfaßt. Es bildet sich Oxyd —

nur an den Lockerstellen —, welches beim Eintauchen in die H_2SO_4 gelöst wird. Irgendwelche Aufladung des Chroms kann dabei nicht stattfinden, und daher auch keine Aktivität.

Wird dagegen naß unter H_2SO_4 gerieben, dann geht das dabei locker gemachte Chrom an den Lockerstellen schneller als Ion in Lösung, als der etwa in H_2SO_4 gelöste Sauerstoff Oxyd bilden kann, und dieses Inlösunggehen des *Cr* kann nur unter Ladung des *Cr* erfolgen.

Anmerkung 2. Vom Standpunkt der Oxydbedeckungstheorie könnte man den Unterschied zwischen trockener und nasser Reibung folgendermaßen erklären. Jedes Chrom überzieht sich an der Luft mit einem Oxyd. Wird das Metall in H_2SO_4 gebracht, so verhindert das Oxyd die Berührung von Säure und Metall, weil das Oxyd in der Säure unlöslich ist. Es kann also keine Reaktion, keine Aktivität, eintreten. Wird das *Cr* an der Luft trocken gerieben, so wird dadurch das Oxyd zwar entfernt, aber durch die Einwirkung der Luft sofort wieder gebildet und beim Eintauchen in H_2SO_4 nach dem Reiben bleibt das *Cr* gegen die Säure durch das Oxyd geschützt. Wird dagegen naß unter der Säure gerieben, so wird das Oxyd zwar auch entfernt, aber schneller als es etwa durch den in der Säure gelösten Sauerstoff regeneriert wird, trifft die Säure auf die vom Oxyd befreiten Stellen, mit ihnen reagierend und sie dadurch aktiv machend. Dann müßte aber schon bei der geringsten Lädierung der angenommenen Oxyddecke durch Reibung sich das Aktivpotential, $\pi_{Cr \rightleftharpoons Cr^{2+}} = -760$ mV, einstellen, was nicht zutrifft. Ein sorgfältig mit Picein isoliertes Stück Zink zeigt in mol. H_2SO_4, mit einer Nähnadel geritzt, sofort das Zinkpotential. Die Oxydtheorie erklärt auch nicht die mit steigender Reibungsintensität auftretende steigende negative Ladung des Chroms.

Ein instruktiver Versuch, dessen Deutung in derselben Richtung liegt, ist auch der folgende. Man gibt in die Schale eines Achatmörsers ein kleines Stück Therm.Cr. Man setzt das Pistill auf dasselbe und schlägt mit einem Holzhammer solange darauf, bis kleine Splitter abspringen. Gießt man dann auf diese etwas mol. H_2SO_4, so sieht man keine Wasserstoffentwicklung, wohl aber, wenn man das Zertrümmern nicht trocken, sondern bei Gegenwart von wenig H_2SO_4 ausführt.

Aus den mitgeteilten Versuchen geht hervor, daß durch mechanische Bearbeitung der Chromoberfläche Lockeratome entstehen, die gegen Sauerstoff sehr empfindlich sind. Die leichte Oxydierbarkeit fein verteilten Chroms hat sich übrigens bereits in einem anderen Falle gezeigt. Chromamalgam sondert mit der Zeit ein schwarzes Pulverchrom ab, welches pyrophore Eigenschaften besitzt[1]).

[1]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 273.

Danach müßte Therm.Cr., welches an der Luft gelegen hat, von Lockerstellen befreit sein. Und doch arbeitet es sich, in 2 mol. *HCl* gebracht, von allein zu negativen Potentialen empor, was nur durch die Tätigkeit von Lockerstellen zu erklären ist. Wichtig ist, um dieses zu verstehen, sich vor Augen zu halten, daß ganz reines Chrom, als welches man ein seines Wasserstoffes völlig beraubtes El.Cr. ansehen kann, wahrscheinlich keine Selbstpolarisation in mol. *HCl*, also keine Lockerstellen zeigt, sondern nur das stets verunreinigte Therm.Cr. Es kann deshalb nur so sein, daß bei letzterem Lockerstellen erst entstehen, wenn es in die Säure kommt, etwa durch Weglösen der Verunreinigungen. Ist z. B. eine Lockerstelle mit einer chemischen Verbindung überschmolzen, etwa einem Silicid oder dergleichen, dann kann sie durch trockenen Sauerstoff nicht entfernt und dadurch die freigelegte Lockerstelle oxydiert werden. Erst durch Lösen oder Zersetzen dieser Verbindung durch die Säure wird die Lockerstelle frei und kann durch ihre Betätigung Ladungen erzeugen. Ob dann nur das Chrom oder auch andere verunreinigende unedle Metalle, wie *Al* und *Fe*, sich elektromotorisch betätigen, kann nicht entschieden werden. Jedenfalls ist zweifellos erwiesen, daß für das Verhalten des Therm.Cr. seine Verunreinigungen eine ganz wesentliche Rolle spielen.

VI. Verhalten des Chroms gegen konz. HNO_3.

Greifen wir noch einmal auf die Versuche mit der konz. HNO_3 zurück, so erscheint es zunächst ganz erstaunlich, daß diese weder das El.Cr. noch das Therm.Cr. innerhalb von Monaten zu lösen vermag, besonders wenn man das Verhalten eines anderen unedlen Metalls, wie des Zinks, gegen HNO_3 entgegenhält. Nur Spuren von *Cr* finden sich in Lösung.

Verständlich wird das aber, wenn, wie ich annehme, die Passivität des *Cr* darauf beruht, daß es, im Kristallverband befindlich, ohne besondere Hilfe keine Ionen zu bilden vermag, wie durch sein Verhalten in indifferenten Säuren nahegelegt wird.

Soll sich das *Cr* in HNO_3 lösen, so muß das nach einer der folgenden analogen Gleichung geschehen:

$$Cr + HNO_3 \rightarrow Cr^{2+} + HNO_2 + O^{2-}. \qquad \text{(I)}$$

Wenn aber von den Teilvorgängen

1. $Cr + 2\,F \rightleftarrows Cr^{2+}$ und
2. $HNO_3 - 2\,F \rightleftarrows HNO_2 + O^{2-}$

der erste nicht stattfinden kann, so auch nicht der Gesamtvorgang (I). Nur in dem Maße, wie Locker- oder Aktivstellen vorhanden sind, an denen der erste Teilvorgang sich vollzieht, ist das möglich. Aber da die Lockerstellen stets nur einen winzigen Bruchteil der gesamten Oberflächenatome ausmachen, muß auch der Umfang von (I) verschwindend sein. Bleibt nun der Teilvorgang 1 an den Nichtlockerstellen aus, so spielt sich hier nur der Teilvorgang 2 bis zum Gleichgewicht ab, wodurch das Metall positiv, die Lösung negativ geladen wird. Wir bekommen eine Sauerstoffelektrode — wie am Platin — bei der nach VOLMER O^{2-}- oder OH^{-}-Ionen in die elektrische Doppelschicht eingereiht sind. Bringt man diese Sauerstoffelektrode in H_2SO_4, so vermindert fortgesetzte Zufuhr von Minusladungen zunächst die Konzentration der O^{2-}-Ionen in der Doppelschicht und ersetzt sie schließlich durch H^{+}-Ionen, so daß ein kontinuierlicher Übergang einer Sauerstoff- in eine Wasserstoffelektrode vor sich geht. Der Wasserstoff derselben erreicht dabei schließlich einen solchen Druck[1]), daß er zwischen die zuvor indifferenten Oberflächenatome des Cr einzudringen vermag. Dadurch werden nun auch diese, die gegen die ursprünglichen Lockeratome in ungeheurer Überzahl vorhanden sind, gelockert und zum Vorgang

$$Cr + 2\,F \rightleftarrows Cr^{2+}$$

befähigt, und das Metall wird aktiv.

Ebenso kann am trockenen Chrom nur an den Lockerstellen der Sauerstoff Oxyd bilden, an den anderen wird er nur adsorbiert. Unter Säure gebracht betätigt sich dann dieser elektromotorisch nach:

$$O_2 \rightleftarrows 2\,O^{2-} + 4\,F.$$

Eine Absperrung der Elektrode gegen Berührung mit der Säure findet aber dadurch nicht statt.

Anmerkung 3. Nach der Bedeckungstheorie wird das Cr in H_2SO_4 nicht aktiv, weil die Deckschicht, die eine Berührung zwischen Metall und Säure verhindern soll, sich in der H_2SO_4 nicht löst. In HCl wird das Chrom dagegen aktiv, weil diese Säure das Oxyd löst. Die Inkubationszeit, die bis zum Eintritt des aktiven Zustandes verstreicht, würde danach die Zeit darstellen, die zum Lösen des Chromoxydes benötigt wird. Diese Inkubationszeit ist nun in mol. H_2SO_4 ∞mal so

[1]) Das Aktivierungspotential ist in mol. H_2SO_4 etwa $-0{\cdot}48$ Volt, also $0{\cdot}2$ Volt negativer als das reversible Wasserstoffpotential. Dem entspräche ein Wasserstoffdruck von etwa 10^7 Atm.

groß wie in 2 mol. *HCl*. Im selben Verhältnis müßte die Lösegeschwindigkeit des Oxyds in den beiden Säuren stehen, was undenkbar ist.

Nun wird weiter die Inkubationszeit des Therm.Cr. in *HCl* von wenigen Stunden auf ∞ verlängert, wenn man es mit konz. HNO_3 längere Zeit vorbehandelt. Nach der Bedeckungstheorie müßte also das an der Luft gebildete und in *HCl* lösliche Oxyd durch die Vorbehandlung mit HNO_3 unlöslich geworden sein. Oder man müßte annehmen, daß unter dem Einfluß der HNO_3 ein ganz besonderes, auch in *HCl* unlösliches Oxyd gebildet wird. Ganz abgesehen von der Schwierigkeit, die sich einer solchen Annahme entgegenstellt, muß darauf hingewiesen werden, daß schon rein theoretisch unter einer starken Säure wegen des sicher sehr kleinen Löslichkeitsproduktes aller denkbaren Chromoxyde deren Bildung nicht möglich erscheint.

Wie abwegig die Bedeckungstheorie der Passivität zur Erklärung des Verhaltens des Chroms gegen Säuren ist, mag noch aus folgendem hervorgehen. Jedes frische Stück Therm.Cr. wird in 2 mol. *HCl* aktiv. Löst man aber in der Säure etwas Eisenchlorid, so bleibt die Aktivität aus. Lediglich durch das Eisenchlorid müßte also das in *HCl* lösliche deckende Oxyd unlöslich geworden sein!

In Wirklichkeit handelt es sich um nichts anderes, als daß das Fe^{3+} — wie die HNO_3 — den durch die Tätigkeit der Lockerstellen an der Elektrode gebildeten Wasserstoff verbrennt:

$$Fe^{3+} + H = Fe^{2+} + H^+,$$

so daß ein Anstieg des *H*-Druckes zum Aktivierungsdruck unmöglich wird. Fe^{2+} geht nur spurenweise in Lösung.

VII. Die Wertigkeit, mit der das *Cr* in Säuren in Lösung geht.

Darüber gibt die Tabelle 18 Aufschluß. *Cr* (2) wurde durch Titration mit Permanganat bestimmt. Das Gesamt-*Cr* ergab sich durch Oxydation der alkalisch gemachten Lösung mit H_2O_2 und nach Verkochen des letzteren und Ansäuren durch Titration des nach Zusatz von *KJ* ausgeschiedenen Jodes mit Thiosulfat.

Die Chrommuster wurden in die Säure gegeben und durch Berührung mit Zink — wenn nötig — aktiv gemacht. Die Reaktion wurde unterbrochen, wenn die Lösung tief gefärbt war, danach wurde diese filtriert.

Tabelle 18.

Art des *Cr*	Art der Säure	Gefunden			
		Gesamt-*Cr*	*Cr* (2)	*Cr* (3)	*Cr* (2) : *Cr* (3)
El.Cr.	mol. H_2SO_4	0·267	0·057	0·21	0·27
„	2 mol. *HCl*	0·444	0·192	0·252	0·76
Therm.Cr.	mol. H_2SO_4	0·393	0·117	0·176	0·66
„	2 mol. *HCl*	0·535	0·161	0·374	0·43

Das *Cr* geht also gemischtwertig in Lösung, was offenbar dadurch bedingt ist, daß die Normalpotentiale der Vorgänge

$$Cr + 2\,F \rightleftarrows Cr^{2+}$$

und

$$Cr + 3\,F \rightleftarrows Cr^{3+}$$

sehr nahe beieinander liegen (nach GRUBE: $E_h = -0{\cdot}557$ bzw. $-0{\cdot}509$). Zu bedenken ist auch, daß Cr^{3+} unter Säuren beständiger ist als Cr^{2+}, denn letzteres kann nach

$$2\,Cr^{2+} + 2\,H^+ = 2\,Cr^{3+} + H_2$$

reagieren.

Dresden, Inst. f. Elektrochemie und physik. Chemie der Techn. Hochschule.

Oktober 1937.

Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Systemen organischer Komponenten.

VII. Mitteilung: Dreistoffsysteme mit beschränkter Mischbarkeit im flüssigen Zustande. (Fortsetzung.)

Von

Konstanty Hrynakowski und **Maria Szmyt.**

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 10. 37.)

In der vorliegenden Arbeit wird der Kristallisationsgang in zwei Dreistoffsystemen besprochen, die als zwei Komponenten Sulfonal und Harnstoff enthalten. Das Zweistoffsystem dieser beiden Komponenten weist eine Mischungslücke im flüssigen Zustande auf, die durch einen geringen Zusatz der dritten Komponente behoben wurde.

Die Ergebnisse der Untersuchungen:

Im Dreistoffsystem Sulfonal—Harnstoff—Antipyrin genügten etwa 3 Gew.-% Antipyrin zur äquimolaren Schmelze Sulfonal—Harnstoff, um eine homogene flüssige Phase zu bilden. Das System enthält ein Eutektikum mit 56 Gew.-% Antipyrin, 5·3 Gew.-% Harnstoff und 38·7 Gew.-% Sulfonal und der Temperatur 78·8°.

Das Dreistoffsystem Sulfonal—Harnstoff—Salipyrin enthält ein Eutektikum mit 14·5 Gew.-% Sulfonal, 9·0 Gew.-% Harnstoff und 76·5 Gew.-% Salipyrin; seine Temperatur beträgt 67·6°. Alle Schmelzen mit mehr als 4 Gew.-% Salipyrin weisen vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustande auf.

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß die Mischungslücke im System Sulfonal—Harnstoff durch die Assoziation des Harnstoffs verursacht ist, und Komponenten, welche — durch Beeinflussung der Restaffinitäten oder der Molarpolarisation — die Aktivität dieser Moleküle ändern, können die Bildung einer homogenen flüssigen Phase bewirken.

In unserer letzten Arbeit (siehe Mitt. VI)[1]) wurden die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Dreistoffsystemen besprochen, bei denen in je einem der zugehörigen Zweistoffsysteme eine Mischungslücke im flüssigen Zustande auftrat. Die dritte Komponente mischte sich mit jeder der beiden Komponenten des Zweistoffsystems vollständig — trotzdem war ihr Einfluß auf die Mischbarkeit in den angegebenen Dreistoffsystemen sehr gering. Die vorliegende Arbeit enthält nun die Ergebnisse unserer Untersuchungen von Dreistoff-

[1]) K. Hrynakowski und M. Szmyt, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 293 bis 305.

systemen, in denen die beschränkte Mischbarkeit zweier Komponenten im flüssigen Zustand durch nur kleinen Zusatz einer dritten Komponente behoben wurde. Die untersuchten Dreistoffsysteme sind:

I. Sulfonal—Harnstoff—Antipyrin,
II. Sulfonal—Harnstoff—Salipyrin.

Die Mischungslücke tritt im Zweistoffsystem Sulfonal—Harnstoff auf. Die als dritte Komponente eingeführten Substanzen Antipyrin und Salipyrin (die Molekülverbindung des Antipyrins mit Salicylsäure) sind Verbindungen mit verschiedenartigen VAN DER WAALSschen Kräften, deren Einfluß nun auf die Molekularassoziation der Komponenten Sulfonal und Harnstoff im flüssigen Zustande untersucht wurde.

Versuchsteil.

Die Reinheit der benutzten Substanzen wurde durch Ermittlung ihrer Schmelzpunkte festgestellt. Wir erhielten für:

Sulfonal $(CH_3)_2 \cdot C \cdot (SO_2C_2H_5)_2$	den	Schmelzpunkt	126·6°
Harnstoff $CO(NH_2)_2$	„	„	132·0°
Antipyrin $C_{11}H_{12}ON_2$	„	„	112·6°
Salipyrin $C_{11}H_{12}ON_2 \ldots C_6H_4OH \cdot COOH$ . .	„	„	92·0°

I. System: Sulfonal—Harnstoff—Antipyrin.

Das Zweistoffsystem Sulfonal—Harnstoff enthält ein Eutektikum mit 94·3 Gew.-% Sulfonal und 120·5°. Im Konzentrationsbereich von 33 bis 90 Gew.-% Sulfonal tritt beschränkte Mischbarkeit der Komponenten im flüssigen Zustande auf[1]). Mit Antipyrin bildet Harnstoff ein Eutektikum der Konzentration 73·0 Gew.-% Antipyrin und mit dem Schmelzpunkt 87·0°[2]); das System Antipyrin—Sulfonal enthält ein Eutektikum mit 68·0 Gew.-% Antipyrin und 69·0°[3]). Beide Zweistoffsysteme weisen vollständige Mischbarkeit der Komponenten im flüssigen Zustande auf.

Der Kristallisationsgang im Dreistoffsystem wird an Hand von drei Schnittdiagrammen besprochen. Fig. 1 stellt das Konzentrationsdreieck des Systems mit den eingezeichneten eutektischen Punkten und den hier besprochenen Schnittdiagrammen dar.

Fig. 2 ist das Kristallisationsdiagramm von Schnitt I (Fig. 1), der parallel zur Dreiecksseite Sulfonal—Harnstoff ausgeführt wurde

[1]) K. HRYNAKOWSKI und F. ADAMANIS, Roczn. Chem. **13** (1933) 738.
[2]) K. HRYNAKOWSKI und F. ADAMANIS, Roczn. Chem. **13** (1933) 354.
[3]) K. HRYNAKOWSKI und F. ADAMANIS, Roczn. Chem. **15** (1935) 166.

und einer Konzentration von konstanten 10 Gew.-% Antipyrin in den Schmelzen entspricht. — Längs ue_1 kristallisiert primär Sulfonal, längs e_1v Harnstoff. Punkt e_1 entspricht 5·5 Gew.-% Harnstoff und 117·3°. In allen Schmelzen des Schnittes wurde vollständige Mischbarkeit der Komponenten im flüssigen Zustande beobachtet, der

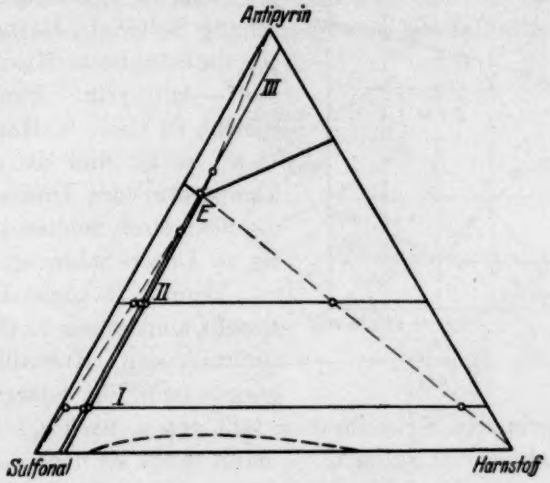


Fig. 1. Konzentrationsdreieck mit eingezeichneten eutektischen Punkten und Kurven, der Mischungslücke im System Sulfonal—Harnstoff und den unten besprochenen Schnitten.

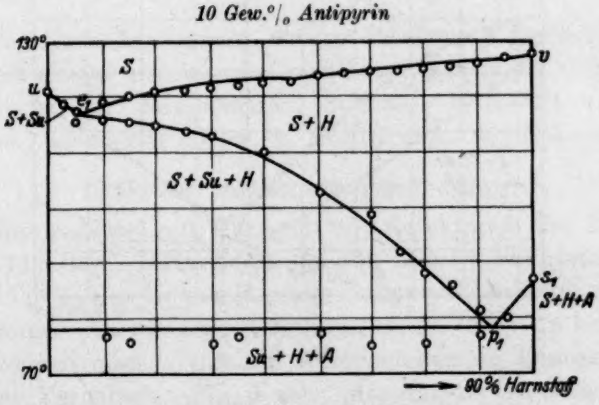


Fig. 2. Kristallisationsdiagramm von Schnitt I, Fig. 1. Die Buchstaben bezeichnen die in den Feldern herrschenden Gleichgewichte. S=flüssige Schmelze; H=Harnstoff; Su=Sulfonal; A=Antipyrin.

eigentümlich flache Verlauf der Kristallisationskurve des Harnstoffes — $e_1 v$ — weist jedoch darauf hin, daß trotz der makroskopisch beobachteten Mischbarkeit in den flüssigen Schmelzen molekulare Löslichkeit nicht eingetreten ist. Längs der Kurve $e_1 p_1$ kristallisiert sekundär die binäre eutektische Mischung Sulfonal—Harnstoff, längs $p_1 s_1$ die eutektische Mischung Harnstoff—Antipyrin. Punkt p_1 entspricht 83 Gew.-% Harnstoff und 78·8°; es ist dies die eutektische Temperatur des Dreistoffsystems, die Schmelzen neigten jedoch häufig zu Unterkühlungen.

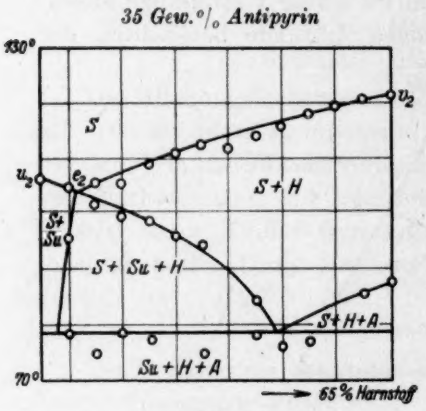


Fig. 3.

Schnitt II (siehe Fig. 1) entspricht konstanten 35 Gew.-% Antipyrin, sein Kristallisationsdiagramm ist in Fig. 3 dargestellt. Die Kurve der primären Kristallisation fällt von u_2 nach e_2 — es erfolgt die Ausscheidung von Sulfonal —, dann steigt sie nach v_2. Punkt e_2 entspricht 5·4 Gew.-% Harnstoff und 105·0°. Längs der Kurven

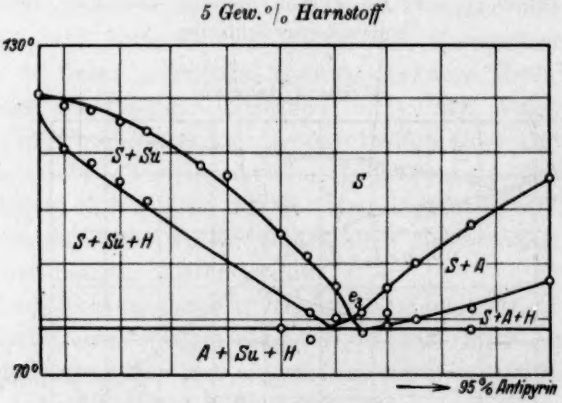


Fig. 4.

sind die sich mit der flüssigen Schmelze im Gleichgewicht befindlichen Kristallarten angegeben. In Fig. 4 ist das Kristallisationsdiagramm von Schnitt III mit konstanten 5 Gew.-% Harnstoff dargestellt.

Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus zwei Ästen, die sich in Punkt e_3 (56·5 Gew.-% Antipyrin und 80·2°) schneiden.

Nach Übertragung der Untersuchungsergebnisse in das Konzentrationsdreieck des Systems wurde durch Interpolation sein Eutektikum bestimmt; die Zusammensetzung beträgt 56 Gew.-% Antipyrin, 5·3 Gew.-% Harnstoff und 38·7 Gew.-% Sulfonal, seine Schmelztemperatur 78·8°. Fig. 5 zeigt das Kristallisationsdiagramm

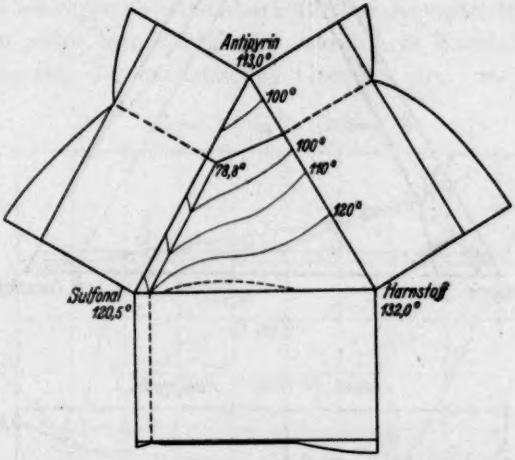


Fig. 5. Konzentrationsdreieck des Systems mit den zugehörigen Zweistoffsystemen, eutektischen Linien und Isothermen.

des Systems mit Isothermen, welche die Punkte gleicher Kristallisationstemperatur miteinander verbinden. Die makroskopische Mischungslücke der Komponenten Sulfonal—Harnstoff verschwand schon bei Zugabe von 3 Gew.-% Antipyrin zu den Schmelzen.

II. System: Sulfonal—Harnstoff—Salipyrin.

Salipyrin bildet mit Harnstoff ein Eutektikum der Zusammensetzung 13·5 Gew.-% Harnstoff und 86·5 Gew.-% Salipyrin, Schmelzpunkt 78·0°[1]); das Zweistoffsystem Salipyrin—Sulfonal enthält ein Eutektikum mit 22·3 Gew.-% Sulfonal und 80·0°[2]). In beiden Zweistoffsystemen mischen sich die Komponenten im flüssigen Zustand in jedem Verhältnis. Fig. 6 zeigt das Konzentrationsdreieck des

[1]) Bisher unveröffentlicht. [2]) K. Hrynakowski und F. Adamanis, Roczn. Chem. **13** (1933) 739.

Systems mit den eingezeichneten eutektischen Punkten der Zweistoffsysteme und den hier besprochenen Schnitten. Fig. 7 ist das

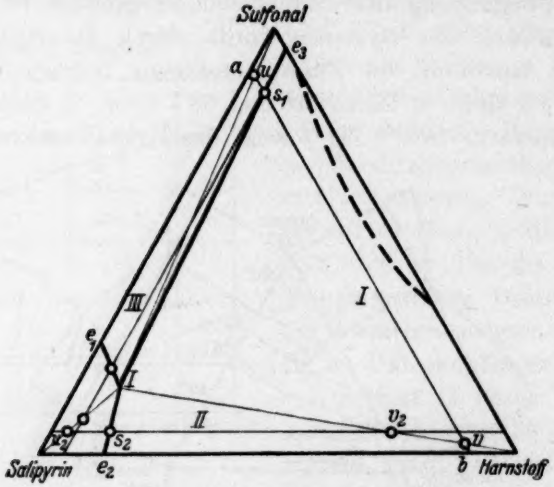


Fig. 6.

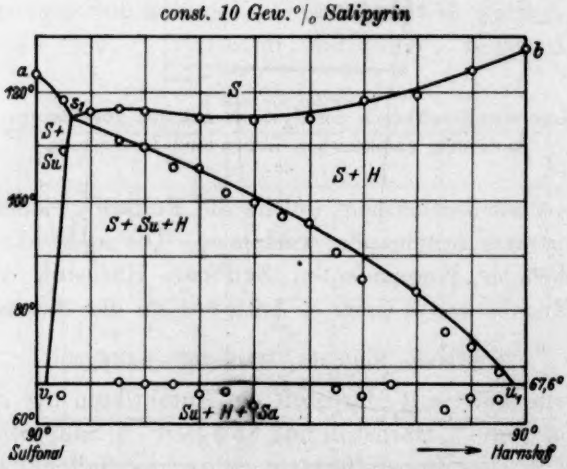


Fig. 7. Die Buchstaben bezeichnen die längs der Kurven herrschenden Gleichgewichte. S = flüssige Schmelze; Su = Sulfonal; H = Harnstoff; Sa = Salipyrin.

Diagramm von Schnitt I (siehe Fig. 6), der einer Konzentration von konstanten 10 Gew.-% Salipyrin entspricht, also parallel zu der Seite Sulfonal—Harnstoff ausgeführt worden ist.

Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus zwei Ästen, deren Schnittpunkt s_1 der Konzentration 83·5 Gew.-% Sulfonal und 115·2° entspricht. Längs as_1 kristallisiert aus der flüssigen Schmelze Sulfonal, längs s_1b Harnstoff. Nach dem Schmelzen bildeten die Mischungen — ähnlich wie im analogen Schnitt im Dreistoffsystem Sulfonal—Harnstoff—Antipyrin — eine homogene Phase, die flache Form der Kurve s_1b deutet jedoch darauf hin, daß es sich auch hier nur um makroskopische Mischbarkeit der Komponenten handelt. Wir erhielten zwei Äste der Kurve sekundärer Kristallisation, ihre Schnittpunkte mit der eutektischen Geraden sind: u_1 (2·0 Gew.-%

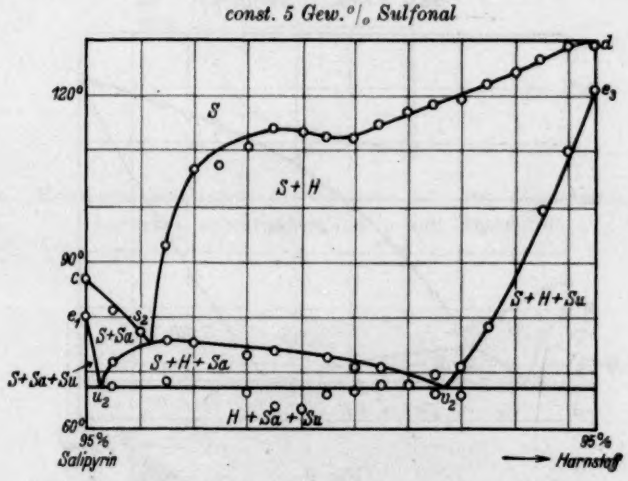


Fig. 8. Kristallisationsdiagramm von Schnitt II, Fig. 1.

Sulfonal) und v_1 (88·5 Gew.-% Sulfonal). Die eutektische Gerade verläuft bei 67·6°.

Fig. 8 stellt das Diagramm von Schnitt II (siehe Fig. 6) dar, der einem Gehalt von konstanten 5 Gew.-% Sulfonal entspricht. Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus zwei Ästen, die sich in Punkt s_2 (12·0 Gew.-% Harnstoff und 74·2°) schneiden. Längs cs_2 erfolgt aus den flüssigen Schmelzen die Kristallisation von Salipyrin, längs s_2d Harnstoff. Die Kurve s_2d weist einen eigentümlichen Verlauf auf, der auch die Kristallisationskurve von Harnstoff in dem Zweistoffsystem Salipyrin—Harnstoff kennzeichnet; wir wollen darauf in der Diskussion noch näher eingehen. Die Kristallarten, die sich längs der Kurven der sekundären Kristallisation im

Gleichgewicht mit der flüssigen Schmelze befinden, sind in der Zeichnung angegeben.

Das Diagramm von Schnitt III (Fig. 6) mit konstanten 5 Gew.-% Harnstoff ist in Fig. 9 dargestellt. Die Kurve der primären Kristallisation weist einen normalen Verlauf auf; der Schnittpunkt s_3 der beiden Kurvenäste entspricht 18·5 Gew.-% Sulfonal und 74·0°. Die Untersuchungsergebnisse wurden in das Konzentrationsdreieck des Systems übertragen, worauf die Bestimmung des ternären Eutektikums erfolgte. Fig. 10a und 10b stellen das vollständig bearbeitete

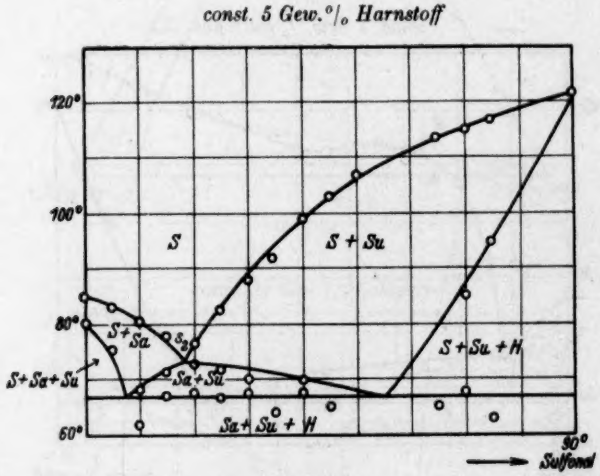


Fig. 9.

Konzentrationsdreieck sowie das Raumdiagramm des Dreistoffsystems dar. Das System enthält einen ternären eutektischen Punkt der Konzentration 14·5 Gew.-% Sulfonal, 9·0 Gew.-% Harnstoff und 76·5 Gew.-% Salipyrin; seine Temperatur beträgt 67·6°. Alle Schmelzen mit mehr als 4 Gew.-% Salipyrin weisen vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustande auf. Wie jedoch aus dem Verlauf der Isothermen in der Fläche primärer Kristallisation ersichtlich ist, ist diese Mischbarkeit nur makroskopisch, — eine wirkliche molekulare Löslichkeit findet nicht statt. Die Fläche der primären Kristallisation von Harnstoff (siehe Fig. 10b) weist eine Einbuchtung auf, die mit der charakteristischen Form der entsprechenden Kristallisationskurve im System Salipyrin—Harnstoff im Zusammenhang steht.

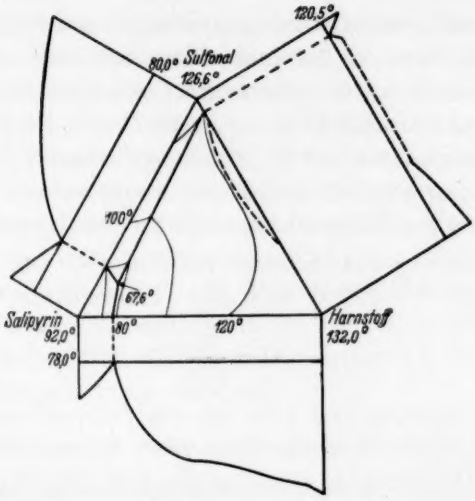


Fig. 10a. Konzentrationsdreieck des Systems mit den zugehörigen Zweistoffsystemen, eutektischen Linien und Isothermen.

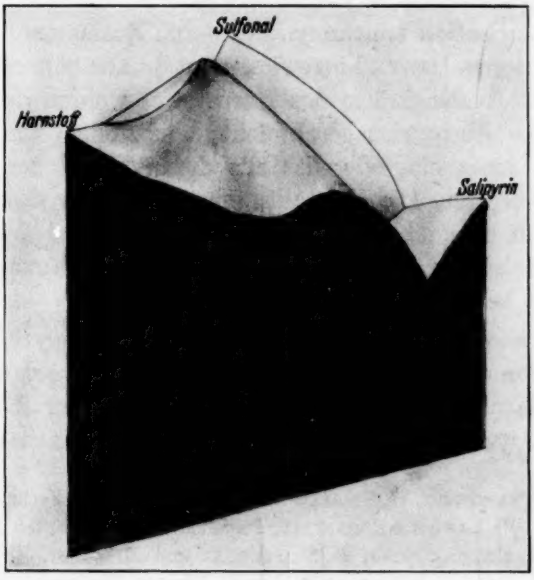


Fig. 10b.

Diskussion.

In den vorliegenden Dreistoffsystemen wurde die Mischungslücke im Zweistoffsystem Sulfonal—Harnstoff durch die eingeführte dritte Komponente auf ein minimales Gebiet beschränkt. Wie wir schon in unserer letzten Mitteilung ausführten[1]), hängt die Wirkung der dritten Komponente auf die Mischungslücke im Zweistoffsystem davon ab, welchen Einfluß diese Komponente auf den verschiedenen Assoziationsgrad der Komponenten des Zweistoffsystems ausübt.

Die Berechnung des Assoziationsfaktors C aus der absoluten Siedetemperatur $T_s = 573°$[2]) nach der vereinfachten Gleichung von LONGINESCU[3])

$$C = \frac{T_s}{VM}$$

(M = Molekulargewicht) ließ sich nur für Sulfonal ausführen — er beträgt 37·03, nähert sich also dem Wert für nichtassoziierte Substanzen[4]). Die beschränkte Mischbarkeit muß also durch Assoziation der Harnstoffmoleküle verursacht sein. Wenn nun der Assoziationsgrad des Harnstoffes durch einen so verhältnismäßig geringen Zusatz von Antipyrin (etwa 0·05 Mol) derart verkleinert wird, daß die Phasengrenzfläche in der flüssigen äquimolaren Schmelze Sulfonal—Harnstoff verschwindet, so kann man hier wohl nur eine Beeinflussung der Molarpolarisation annehmen, auf deren Zusammenhang mit der Assoziation zuerst DEBYE hingewiesen hat[5]). Die bei der Assoziation betätigten Restvalenzkräfte des Harnstoffes werden durch die Anwesenheit des Antipyrins geschwächt; eine völlige Entassoziierung tritt jedoch nicht ein, wie dies aus dem Verlauf der Isothermen (Fig. 5) hervorgeht. Die Kristallisationstemperatur des Harnstoffes weist noch in einem beträchtlichen Konzentrationsbereich eine nur geringe Erniedrigung auf, so daß es sich hier nur um makroskopische Mischbarkeit handeln kann.

Im Dreistoffsystem Sulfonal—Harnstoff—Salipyrin trat schon bei Zusatz von etwa 0·04 Mol Salipyrin zu der äquimolaren Schmelze Sulfonal—Harnstoff vollständige Mischbarkeit der Komponenten auf. Im Salipyrin ist zwar ein Teil der VAN DER WAALSschen Kräfte

[1]) K. HRYNAKOWSKI, H. STASZEWSKI und M. SZMYT, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 294. [2]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal. chem. Tabellen I, 375. Berlin 1923. [3]) K. HRYNAKOWSKI, H. STASZEWSKI und M. SZMYT, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 304. [4]) Loc. cit. [5]) P. DEBYE, Handbuch der Radiologie VI/2. 2. Aufl. 1934. S. 633.

des Antipyrins durch die Addition von 1 Mol Salicylsäure gebunden, trotzdem besteht eine deutliche gegenseitige Beeinflussung der Restaffinitäten von Harnstoff und Salipyrin, die wohl der nicht völlig abgesättigten Salicylsäure zuzuschreiben ist. Die Gleichgewichtskurve fest—flüssig von Harnstoff enthält eine Inflexionsstrecke, die auf das Auftreten einer weitgehend dissoziierten Molekülverbindung zwischen den Komponenten des Zweistoffsystems hinweist[1]); molekulare Löslichkeit tritt trotzdem im Dreistoffsystem nicht ein.

Aus unseren Untersuchungen geht hervor, daß im Zweistoffsystem Sulfonal—Harnstoff die Mischungslücke durch die Assoziation des Harnstoffes verursacht ist, und Komponenten, welche die Aktivität dieser Moleküle beeinflussen, können die Bildung einer homogenen flüssigen Phase bewirken.

---

[1]) R. Kremann und E. Janetzky, Mh. Chem. **33** (1912) 716.

Poznan, Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität.

Oktober 1937.

Die akute Zinnpest.

Von

Ernst Cohen, W. A. T. Cohen-de Meester und J. Landsman.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 11. 37.)

Es wurde der Nachweis geführt, daß die enorme Verzögerung, welche die Umwandlung des weißen Zinns in das graue häufig aufweist, der Gegenwart sehr geringer Spuren gewisser Metalle (*Bi*, *Pb*, *Sb*) zuzuschreiben ist. Zusatz einer geringen Menge *Al* (z. B. 0·01 Gew.-%) zum deformierten bzw. nichtdeformierten, reinen weißen Zinn erhöht die Umwandlungsgeschwindigkeit (U.G.) derart, daß eine „akute" Zinnpest eintritt, welche in kurzer Zeit zur völligen Disgregation des weißen Zinns zu führen imstande ist. Es wurde auf die Bedeutung hingewiesen, welche diesen Erscheinungen auch für das Studium der Polymorphie der anderen Metalle zukommt. Hier erschließt sich ein weites Forschungsgebiet, welches wir bereits in Angriff genommen haben.

1. Einleitung.

In ihren Untersuchungen über den Einfluß mechanischer Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit (U.G.) polymorpher Metalle führten Ernst Cohen, W. A. T. Cohen-de Meester und A. K. W. A. van Lieshout[1]) den Nachweis, daß, während die U.G. des weißen Zinns in die graue Modifikation (Zinnpest) durch äußerst geringe Zusätze (z. B. ein Tausendstel Gew.-%) gewisser Metalle (*Bi*, *Sb*, *Pb*, *Cd*, *Au* bzw. *Ag*) bedeutend herabgesetzt wird, der Zusatz derartiger Spuren von *Al*, *Zn*, *Co*, *Mn* bzw. *Te* diese Geschwindigkeit ganz enorm zu erhöhen imstande ist.

Beim *Fe*, *Ni* bzw. *Cu* ließ ein solcher Einfluß auf die U.G. sich nicht feststellen. Ferner ergab sich, daß das gleichzeitige Zusetzen von mehreren Fremdmetallen eine additive Wirkung zur Folge hat.

Die genannten Einflüsse treten sowohl beim nichtdeformierten wie beim deformierten Banka-Zinn zutage.

---

[1]) E. Cohen, W. A. T. Cohen-de Meester und A. K. W. A. van Lieshout, Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 1, 67, 169; (A) **177** (1936) 331; (A) **178** (1937) 221. Auch Proc. Acad. Amsterdam **38** (1935) 377; **39** (1936) 352, 1174.

Es liegt nach dem soeben Gesagten die Frage auf der Hand, wie sich das weiße Zinn bei Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes (+13·2° C) verhalten wird, falls man dafür Sorge trägt, daß selbst die geringsten Spuren des die Umwandlung in graues Zinn so stark verzögernden *Bi* nicht vorhanden sind, und welche U.G. sich erzielen läßt, falls man dem *Bi*-freien weißen Zinn geringe Mengen eines Metalls zusetzt, welches die U.G. zu beschleunigen vermag (z. B. *Al* bzw. *Zn*). Man dürfte dann erwarten, daß die Erzeugung einer „akuten" Zinnpest möglich wäre.

Die nachstehend beschriebene Untersuchung befaßt sich mit diesem Problem.

2. Darstellung von spektrographisch *Bi*-freiem weißen Zinn.

1. Wir verwendeten zur Darstellung eines möglichst *Bi*-freien Zinns das elegante, von C. W. Mason und W. D. Forgeng[1]) beschriebene Elektrolysenverfahren, welches sich auch zur Herstellung größerer Mengen eines solchen Metalls eignet: In ein etwa 2 Liter fassendes Becherglas gaben wir eine Lösung, welche pro Liter Wasser 250 g reinsten $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (Kahlbaum) sowie 10 cm³ konzentrierter, reinster Salpetersäure enthielt. Nach einiger Zeit bildet sich der bekannte weiße Niederschlag der „Metazinnsäure", welchen man mittels eines Wittschen Glasrührers während der Elektrolyse in steter Bewegung erhält. Der Rührer, welcher von einem Elektromotor betrieben wurde, machte 100 Touren pro Minute. Diese Lösung elektrolysierten wir zwischen einer Graphitplatte (19·5 × 4 × 0·9 cm) und einer Platte aus weißem Bankazinn (20 × 7·5 × 0·3 cm), welche in Leinen gewickelt war. Zur Vermeidung einer Verunreinigung des Bades durch Fremdmetalle waren beide Elektroden an Zinndrähten aufgehängt. Die Stromstärke betrug etwa 6·5 A, die Klemmspannung 4 bis 20 Volt. Wie auch Mason und Forgeng betonen, üben die Bedingungen, unter welchen die Elektrolyse stattfindet, innerhalb weiter Grenzen keinerlei Einfluß auf die Reinheit des gebildeten Zinns. Steigt die Temperatur des Bades über 30° C, so umgibt man den unteren Teil des Becherglases mit Eis, welches sich in einer Glasschale befindet. Von Zeit zu Zeit entfernt man das gebildete metallische, weiße Zinn mittels eines Hornlöffels aus dem Bade und bringt es in eine Schale, welche verdünnte Salzsäure enthält. Nachdem wir in dieser Art und

[1]) C. W. Mason und W. D. Forgeng, Metals and Alloys. April 1935. S. 87.

Weise etwa 450 g weißes Zinn hergestellt hatten, wuschen wir es zunächst mit verdünnter Salzsäure, sodann mit Wasser, Alkohol bzw. Äther, trockneten bei etwa 100° C und gaben es in einen Tiegel[1]), in welchem es unter reinstem Cyankalium im FLETCHER-Gasofen geschmolzen wurde. Den so erhaltenen Regulus wuschen wir mit Wasser und verwendeten ihn ohne weiteres zu unseren Versuchen. In dem so dargestellten Metall läßt sich auf spektrographischem Wege *Bi* nicht nachweisen, auch wenn das zur Elektrolyse verwendete Zinn solches enthält. Geringe Spuren *Cu*, *Pb* sowie *Fe* sind noch spektrographisch nachweisbar[2]).

3. Erzeugung der „akuten" Zinnpest.

2. Da in dem auf elektrischem Wege hergestellten weißen Zinn das das Eintreten der Zinnpest so sehr verzögernde *Bi* nicht mehr vorhanden ist, läßt sich erwarten, daß die Anwendung von zwei die Umwandlung beschleunigenden Faktoren, Deformation und Zusatz einer sehr geringen Menge Aluminium, zu einer „akuten" Zinnpest führen wird. Daß dem tatsächlich so ist, zeigt folgender Versuch, den wir zahllose Male mit gleichem Erfolg wiederholten:

Eine gewogene Menge des elektrolytisch dargestellten weißen Zinns gaben wir in eine Pyrexglaskugel, welche zu einem längeren Rohr von 11 mm innerem Durchmesser ausgezogen war. Nach Zusatz von 0·01 Gew.-% Aluminium evakuierten wir den Apparat an der Hochvakuumpumpe und schmolzen das Rohr zu. Man erhitzt den Inhalt der Kugel, so daß dessen Inhalt schmilzt, schüttelt kräftig, bis das *Al* in Lösung gegangen ist und läßt durch Umdrehen des Ganzen die Schmelze in das Rohr fließen. Nachdem der Apparat an der Luft auf Zimmertemperatur gekühlt war, zerschlugen wir das Glasrohr. Den so erzeugten Metallstab reinigten wir mittels einer Feile und walzten ihn bei $-80°$ C[3]) zu einer längeren Platte, aus welcher wir uns zwei Plättchen von $93 \times 13 \times 3{\cdot}5$ mm schnitten.

---

[1]) Aus sogenannter Pariser Masse. Dieselbe enthält keine Fremdmetalle und wird deshalb in der hiesigen Reichsmünze bei der Darstellung des reinsten Münzsilbers verwendet. [2]) Vgl. MASON und FORGENG, Metals and Alloys, April 1935, S. 87. Die reinsten Zinnsorten des Handels (Banka- und Billitonzinn) enthalten stets geringe Mengen *Bi*, wie die Analysen des International Tin Research and Development Council in London gezeigt haben. Das Bankazinn enthält etwa 0·001, das Billitonzinn 0·0002 Gew.-% *Bi*. Der Zinngehalt des ersteren beträgt 99·97, der des letzteren 99·94%. [3]) Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 169; speziell daselbst § 8. Auch Proc. Acad. Amsterdam **38** (1935) 377; speziell daselbst § 8.

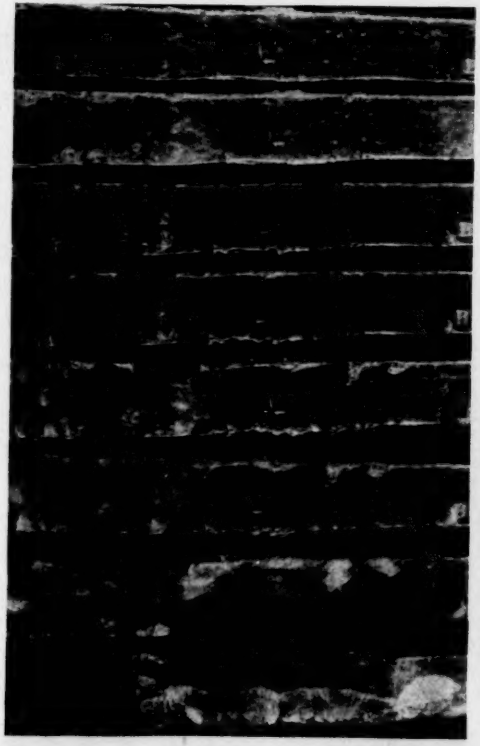


Fig. 1.

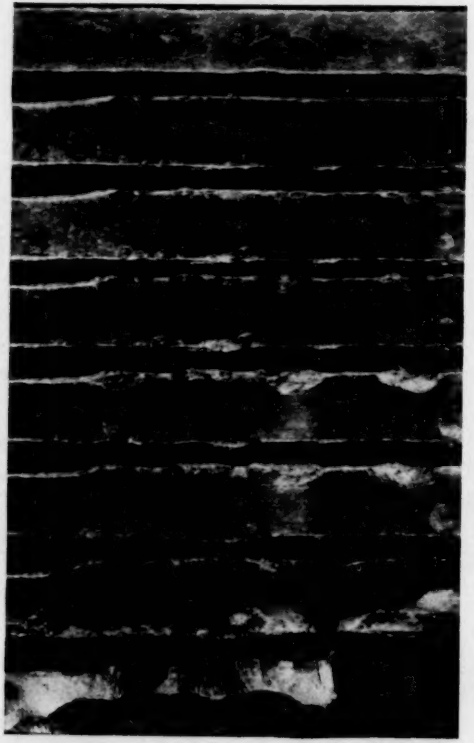


Fig. 2.

Fig. 3.

Diese brachten wir in zwei Glasrohre und verschlossen dieselben mittels Gummipfropfen. Sodann tauchten wir die Rohre in flüssiges Ammoniak (— 50° C), welches sich in einem mehrere Liter fassenden DEWARschen Gefäß befand. Dieses war in einen Holzkasten eingebaut und von Sägemehl umgeben.

Nach 1 Stunde entfernten wir die Plättchen aus den Röhren, betrachteten das Metall und machten sodann von beiden Seiten eines jeden Plättchens eine photographische Aufnahme.

Hierauf brachten wir die Plättchen wieder in die Glasrohre und tauchten diese aufs neue in das flüssige Ammoniak.

Nach 1 Stunde betrachteten wir das Metall zum zweiten Male, machten von beiden Seiten ein Photogramm usw.

3. Die in unseren Figuren 1 bzw. 2 reproduzierten Photogramme B_1, B_2 . . . . B_8 belehren uns über den jeweiligen Zustand der einen Seite der Platte B, die Photogramme b_1, b_2 . . . . b_8 über denjenigen der anderen Seite dieser Platte, und zwar in beiden Fällen nach 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 bzw. 9 Stunden.

Das tatsächliche Eintreten der akuten Zinnpest läßt sich somit in dieser Weise auch bleibend "ad oculos" demonstrieren.

Unser Bild zeigt, daß nach 1 Stunde die eine Seite (B_1) bereits Spuren der Zinnpest aufweist, die andere Seite (b_1) dagegen noch nicht. Nach 2 Stunden sind beide Seiten affiziert. Die grauen Warzen nehmen stets größere Dimensionen an. Dies läßt sich in Fig. 2 besonders schön beobachten an den rechts im Bilde vorhandenen Warzen. Es entstehen Risse (wie in B_7) und schließlich (B_8 bzw. b_8) ist die Zinnpest so weit fortgeschritten, daß ein Teil der Platte in Pulver zerfallen ist, so daß nur die eine Hälfte noch photographiert werden konnte.

4. Das Vergrößern der Geschwindigkeit der akuten Zinnpest.

4. Obwohl das oben Mitgeteilte beweist, daß sich die U.G. des Vorganges weißes Zinn → graues Zinn mittels des beschriebenen Verfahrens ganz enorm steigern läßt, so daß man das Studium der Umwandlung, welches in den älteren Versuchen von ERNST COHEN[1]) und

[1]) E. COHEN, C. VAN EYK, E. GOLDSCHMIDT, K. DOUWES DEKKER und A. K. W. A. VAN LIESHOUT, Z. physik. Chem. **30** (1899) 601; **33** (1900) 57; **35** (1900) 588; **36** (1901) 513; **48** (1904) 243; **50** (1904) 225; **63** (1908) 625; **68** (1909) 214; **127** (1927) 178; (A) **173** (1935) 32.

seinen Mitarbeitern C. VAN EYK, E. GOLDSCHMIDT, K. DOUWES-DEKKER und A. K. W. A. VAN LIESHOUT selbst bei Zusatz eines Katalysators (alkoholische Pinksalzlösung) Wochen, ja selbst Monate in Anspruch nahm, nunmehr innerhalb äußerst kurzer Zeiträume ausführen kann, versuchten wir dennoch die hier erzielte U.G. zu vergrößern. Dies gelang uns tatsächlich auf zwei Wegen und zwar:

a) Indem man ein Präparat des weißen Zinns verwendete, welches neben dem absichtlich zugesetzten *Al* (0·01 Gew.%) keine Metalle enthielt, welche die U.G. herabsetzen (wie *Bi*, *Pb*, *Sb*). Wie oben (§ 1) betont, lag aber die Möglichkeit vor, daß unser elektrolytisches Zinn noch eine unzulässige Menge *Pb* enthielt. Wir verwendeten deshalb das von der Firma Williams, Harvey und Co. in London dargestellte, uns von der Firma Adam Hilger daselbst gelieferte weiße Zinn, worüber dieselbe folgendes berichtet: „Die spektrographische Untersuchung ergab, daß vorhanden sind: *Pb* 0·0009; *Cu* 0·0005; *Ag* geringe Spur; *Bi* 0·0006; *Zn* 0·00005; *In* geringe Spur; *Ca* sehr geringe Spur; *Fe* 0·001; *Sb* 0·00014; *As* 0·00005%." Der Zinngehalt ergibt sich (aus der Differenz) zu 99·996%[1]). Unsere Versuche mit diesem Zinn, welches wir mit dem Namen Hilger-Zinn (H.Z.) bezeichnen, gestalteten sich nunmehr wie folgt: Wir stellten uns in der in § 2 beschriebenen Art und Weise eine bei −80° C gewalzte Platte mit 0·01 Gew.-% *Al* her, aus welcher wir zwei Plättchen schnitten, und brachten dieselben auf −50° C. Es ergab sich, daß die U.G. des weißen Zinns in das graue eine viel größere war, als bei den in genau derselben Weise hergestellten Plättchen aus unserem elektrolytischen Zinn. Bereits nach $2^1/_4$ Stunden waren beide Plättchen in weit höherem Maße von der Zinnpest affiziert (vgl. Fig. 3 mit Fig. 1, B_2 bzw. mit Fig. 2, b_2).

b) Indem man die reversible Umwandlung weißes Zinn $\rightleftarrows$ graues Zinn an dem nämlichen Objekt (welches 0·01 Gew.-% *Al* enthielt) öfters sich nach beiden Seiten vollziehen läßt, ein Verfahren, welches bekanntlich[2]) die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen in hohem Maße beschleunigt. Dabei ist indes zu bemerken (wir

[1]) Die Mitteilung, welche das uns gelieferte Zinn betrifft, sagt unter anderem: "Other elements specially sought in the spectrograms described, but with negative result were: *Al*, *Au*, *B*, *Ba*, *Be*, *Cd*, *Co*, *Cr*, *Ga*, *Ge* (?), *Mg*, *Mn*, *Mo*, *Na* (?), *Ni* (if present say 0·00001 per cent), *Si*, *Ti*, *Tl* (?), *V*, *W*". [2]) E. COHEN und A. K. W. A. VAN LIESHOUT, Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 1; speziell daselbst § 6.

kommen hierauf in einer späteren Abhandlung zurück), daß die Umwandlung graues Zinn → weißes Zinn bei nicht zu hohen Temperaturen auszuführen ist. Wir erwärmten unser Material zu diesem Zweck jedesmal, nachdem es sich in die graue Modifikation umgewandelt hatte, auf 25·0° C. Unsere diesbezüglichen Versuche wurden dementsprechend wie folgt ausgeführt:

Wir stellten uns aus unserem elektrolytischen Zinn einen Stab von 4 mm Durchmesser her, welcher aus einem 0·01 Gew.-% *Al* enthaltenden von 12 mm Durchmesser bei −80° C gewalzt war (vgl. § 2). Den Stab von 4 mm Durchmesser zerschnitten wir in kleinere Stücke und gaben 10·4 g dieses Materials in ein etwa 12 cm³ fassendes Dilatometer, in welchem wir reines Xylol als Meßflüssigkeit verwendeten. Die benutzte Kapillare war so bemessen (Durchmesser 1·41 mm), daß 1 mm Steigung des Xylols in derselben der Umwandlung von 0·416 % des weißen Zinns entsprach. Nachdem der Stand des Xylols in der Kapillare bei 13·2° C notiert war, brachten wir das Dilatometer in das Kältebad (−50° C), beließen es darin während 10 Minuten, und lasen sodann den Stand des Xylols in der Kapillare wieder bei 13·2° C ab. Hierauf brachten wir den Apparat in einen auf 25·0° C regulierten Thermostaten und beließen ihn darin solange, bis sich das gebildete graue Zinn quantitativ in das weiße umgewandelt hatte, d. h. bis das Xylol bei 13·2° C wieder seinen ursprünglichen Stand angenommen hatte. Sodann tauchten wir den Apparat aufs neue während 10 Minuten in das Kältebad, lasen den Stand der Flüssigkeit bei 13·2° C ab, und hielten ihn darauf wieder auf 25·0° C, bis sich das graue Zinn aufs Neue quantitativ in das weiße umgewandelt hatte. Diese Manipulationen wiederholten wir mehrmals, so daß sich jedesmal feststellen ließ, wieviel Prozente des weißen Zinns sich in 10 Minuten bei −50° C in das graue umgewandelt hatten. So fanden wir, daß bei der vierten Umwandlung weißes Zinn → graues Zinn bei −50° C der Meniscus in der Kapillare (gemessen bei 13·2° C) um 200 mm gestiegen war, was einer Umwandlung von 83·2 % des weißen Zinns in die graue Modifikation entspricht[1]).

Dies ist wohl die größte Geschwindigkeit, welche wir bisher erreicht haben. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieselbe sich noch

[1]) Hierzu ist folgendes zu bemerken: Die erste Umwandlung des weißen Zinns in das graue bei −50° C ging relativ langsam (in 22 Stunden) vor sich, da das Material zu Anfang in Stücken vorhanden war. Sind diese infolge der Umwandlung zu Pulver zerfallen, so wird die U.G. bekanntlich eine viel größere.

steigern läßt, indem man ein anderes Fremdmetall als *Al* verwendet. In unseren bisherigen Versuchen haben wir indes kein Metall kennengelernt, welches eine größere Beschleunigung der Umwandlung herbeizuführen vermochte.

Rückblick.

5. Es dürfte nunmehr interessant sein, die älteren Erfahrungen[1]) über die Zinnpest im Lichte der neuen Ergebnisse näher zu betrachten, und zwar um so mehr, als diese Erfahrungen auch für das Studium der Allotropie anderer Metalle von größter Bedeutung sind[2]). Von vornherein war es dem ersten von uns stets unerklärlich gewesen, daß er im Laufe der Jahre von mehreren Forschern die Mitteilung erhielt, daß es ihnen nicht gelungen sei, bei dem von ihnen verwendeten Zinn die Umwandlung in die graue Modifikation hervorzurufen, selbst wenn sie genau den gegebenen Vorschriften folgten. Diese Tatsache findet nunmehr ihre Erklärung: die verschiedenen reinsten Zinnsorten des Handels enthalten stets geringere bzw. größere Spuren *Bi*, *Pb* bzw. *Sb*, d. h. Metalle, welche die Umwandlung enorm verzögern. Ja, wir sind im Besitze von zwei Blöcken Bankazinn, von welchen der eine sich in graues Zinn verwandeln läßt, der andere dagegen selbst nach längerer Zeit nicht die geringste Spur einer Umwandlung aufweist. Ersterer enthält, wie die mikrochemische Analyse ergab, welche Herr Dr.-Ing. C. J. DE WOLFF hierselbst freundlichst für uns ausführte, 0·001 Gew.-% *Bi*, der andere dagegen 0·01 Gew.-% dieses Metalls.

Fig. 4.

6. Auch die Tatsache, daß viele Gebrauchs- bzw. Kunstgegenstände nach längerer Zeit bei Temperaturen unterhalb +13·2° C intakt bleiben, andere dagegen, welche gleichzeitig denselben Temperaturen ausgesetzt waren, der Zinnpest anheim fallen, wird jetzt sofort verständlich.

Von den zahllosen Beispielen, welche nach dieser Richtung (Museumkrankheit) zu unserer Kenntnis gelangten, sei hier ein

[1]) Vgl. Fußnote 1 auf S. 128. [2]) Vgl. auch A. L. TH. MOESVELD, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 455; auch Proc. Acad. Amsterdam **40** (1937) 155.

einziges angeführt: die zinnerne Denkmünze (Fig. 4), die das Bild von BALTHASAR BEKKER, Sacro Sanctae Theologiae Doctor et verbi magister Amstelodami trägt[1]) und welche seit dem Jahre 1692 in einem ungeheizten holländischen Museum aufbewahrt wurde, ist zwar sehr stark von der Zinnpest affiziert, jedoch noch nicht gänzlich zerfallen. Wir vermuteten dementsprechend, daß das Material eines der stark verzögernd wirkenden Metalle (wie *Bi*, *Pb*) enthalten würde. Die von Herrn Dr. K. PIEPENBROEK hierselbst auf unsere Bitte ausgeführte Analyse ergab tatsächlich, daß Blei sowie auch Wismut sich makroskopisch nachweisen ließen.

[1]) Vgl. über diese Münze ERNST COHEN, Z. physik. Chem. **63** (1908) 625; speziell daselbst S. 626 und 629, Fig. 7 und 8.

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium.
Oktober 1937.

Die Chlorknallgaselektrode; ein Beispiel periodischer Reaktionen.

Von

Kurt Biastoch.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 11. 37.)

Das elektrische Potential einer in verdünnte *HCl* tauchenden Platinelektrode, die mit einem H_2-Cl_2-Gemisch bespült wird, wird als Funktion des Gemisches bestimmt. Im Gebiet sehr geringer Cl_2-Konzentration treten Potentialschwankungen über etwa ein halbes Volt und von etwa 1 Minute Dauer auf, die sich in großer Regelmäßigkeit über Tage erstrecken können und gelegentlich plötzlich, d. h. bei Erreichen eines bestimmten Potentials, abbrechen, um in das stabile Potential des Chlors umzuschlagen. Die Bedingungen wurden weitgehend variiert, wobei sich gute Reproduzierbarkeit ergab.

Nachdem von BENNEWITZ und NEUMANN[1]) die Potentialkurve einer Platinelektrode im Gasgemisch Wasserstoff—Sauerstoff experimentell bestimmt war und theoretisch gedeutet werden konnte, sollte nunmehr das Gemisch Wasserstoff—Chlor untersucht werden. Wenn sich hierbei die Erwartung, auf interessante photochemische Effekte zu stoßen, nicht erfüllte, so wurde doch ein sehr merkwürdiges, von dem des ersten Gemisches total abweichendes Verhalten beobachtet, das hier beschrieben wird und dessen theoretische Deutung — übrigens völlig im Rahmen der früheren Theorie — in der nachfolgenden Arbeit gegeben wird.

Die aktive Potentialkurve eines Red-ox-gemisches ist im allgemeinen dadurch charakterisiert, daß bei einem bestimmten Partialdruck (p_H) des Wasserstoffs das Potential umschlägt[2]); der Grund hierfür ist der Wechsel der Überschußkomponente am Platin. Für diesen Partialdruck ergibt sich (Gleichung (8a)): $p_H = \frac{1}{A+1}$, wo im Falle des H_2-O_2: $A = 0{\cdot}531$, während im Falle des H_2-Cl_2:

$$A = \frac{\delta_H}{\delta_{Cl}} \cdot \frac{\alpha_H}{\alpha_{Cl}} = \frac{3{\cdot}75}{1{\cdot}10} \cdot \frac{0{\cdot}0179}{2{\cdot}43} = 0{\cdot}025.$$

(δ Diffusionskoeffizienten; α Löslichkeiten). Dadurch wird hier $p_H = 0{\cdot}975$ Atm. (bei 1 Atm. Gesamtdruck), d. h. um beim Chlorknall-

[1]) BENNEWITZ und NEUMANN, Z. physik. Chem. **164** (1933) 277. [2]) BENNEWITZ und NEUMANN, Z. physik. Chem. **164** (1933) 279, Fig. 1, Kurve I.

gas das Umschlagsgebiet zu erreichen, hat man ein Gasgemisch mit sehr geringem, aber genau bekanntem Chlorgehalt zu verwenden, was zuerst Schwierigkeiten machte.

Versuchsanordnung.

Die Herstellung der beiden Gase erfolgte durch Elektrolyse. p_H berechnet sich dann aus den zur Elektrolyse benötigten Stromstärken nach der Gleichung[1]):

$$p_H = \frac{i_{H_2}}{i_{H_2} + i_{Cl_2}}.$$

Wasserstoff wurde durch Elektrolyse von Kalilauge an Nickelelektroden hergestellt. Die Erzeugung eines regelmäßigen Chlorstroms gelang durch Elektrolyse von 20 % iger Salzsäure an Platin-Iridiumelektroden in einer für diesen Zweck hergerichteten Wulffschen Flasche (Fig. 1a). Die notwendigen Abdichtungen wurden

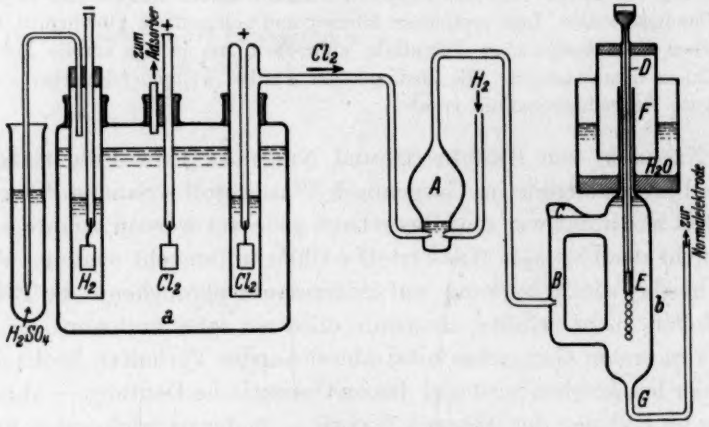


Fig. 1.

mit Picein vorgenommen. Da sich Chlor sehr stark in Salzsäure löst, und somit nicht die der Stromstärke entsprechende Menge Chlor aus der Flüssigkeit heraustritt, wurde die ganze Flüssigkeit vor und während der Versuche mit Chlor gesättigt. Dies geschah durch eine dritte in der Mitte des Gefäßes angebrachte Platin-Iridiumelektrode, an der dauernd Chlor entwickelt wurde. Das an dieser Elektrode entwickelte überschüssige Chlor wurde durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet und dann in einer Flasche zerstört, in der Natriumthiosulfat über Glaswolle geschichtet war. Durch diese Vorrichtung konnte der Druck in dem Gesamtgefäß konstant gehalten werden. Durch ein Wasserbad wurde das Gefäß auf konstanter Temperatur gehalten, um Druckschwankungen zu vermeiden.

Die Vereinigung der beiden Gase und ihre Reaktion an der Platinelektrode erfolgte in dem Elektrodengefäß, welches die in Fig. 1b wiedergegebene Gestalt

[1]) Die Bezeichnung p_H bedeutet den Partialdruck des H_2 und hat mit dem $-\log [H^+]$ nichts zu tun; sie wurde der typographischen Einfachheit halber gewählt.

hatte. Die Gase traten durch zwei verschieden große Kapillaren, die in konzentrierte Schwefelsäure tauchten, in das Mischgefäß *A*, dessen Volumen etwa 40 cm³ betrug. Es ist im Laufe der Versuche verändert worden, was keinen Einfluß auf die Ergebnisse hatte. Durch eine Kapillare traten die beiden Gase dann gemischt in das Ansatzrohr *B*. Sie sammelten sich bei *C*, wodurch eine längere Berührung des Gases mit der Flüssigkeit und schnellere Sättigung erreicht wurde. Durch das Rohr *D* traten die Gase dann in die Gasfalle *F*, die zusammen mit der Elektrode rotierte. *E* ist das Reaktionsgefäß (Durchmesser 3 cm, Höhe 10 cm). Das an ihm angeschmolzene Glasrohr *G* diente dazu, um ersteres durch ein Zwischengefäß mit der Vergleichswasserstoffelektrode zu verbinden. Das ganze System tauchte in ein Wasserbad, das durch einen Thermoregler dauernd auf konstanter Temperatur gehalten wurde.

Die Elektrode, an der die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor stattfand, war ein nahtloser Platinhohlzylinder (5 mm Durchmesser, 8 mm Höhe) links neben *E*, an den an der einen Seite ein spiralförmig gedrehter Glasstreifen als Rührer, auf der anderen Seite ein Glasrohr angeschmolzen war. Sie wurde dauernd mit konstanter Geschwindigkeit gerührt.

Das Potential dieser Elektrode wurde stromlos mit Lindemann-Elektrometer gegen eine Wasserstoffelektrode in demselben Elektrolyten gemessen (Empfindlichkeit 0·01 Volt). Der Elektrolyt war 1 norm. *HCl*. Veränderungen des p_H von 0·002 konnten mit der Apparatur sehr gut erreicht werden.

Versuchsergebnisse.

In Fig. 2 sind die konstant sich einstellenden Potentiale in Abhängigkeit vom p_H aufgetragen. Das Gebiet von $p_H = 0{\cdot}01$ bis 0·95 wurde fortgelassen, weil sich die Messungen nur in dem Gebiet oberhalb 0·95 abspielten.

Kurve I: Sie wurde nur an platiniertem Platin gefunden. Sie entspricht dem unteren Teil der für gewöhnliches Knallgas in Fig. 1[1]) wiedergegebenen Kurve I. Bei $p_H = 0{\cdot}983$ bis 0·984 erfolgt der Anstieg zum Chlorpotential. Nach der früheren Berechnung sollte er bei 0·975 liegen. Die geringe Abweichung liegt vielleicht daran, daß für die Diffusionskoeffizienten die Werte für Wasser eingesetzt werden mußten, weil sie für Salzsäure in der Literatur nicht angegeben sind. Größenordnungsmäßig stimmen beide Werte jedoch sehr gut überein. Die Theorie hat

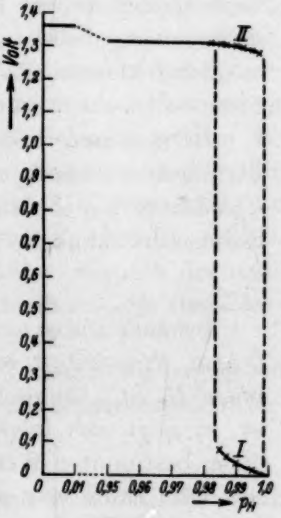


Fig. 2.

[1]) Z. physik. Chem. **164** (1933) 279, Fig. 1.

also den p_H-Bereich, in dem interessante Beobachtungen zu erwarten waren, sehr gut vorausgesagt.

Während es bei gewöhnlichem Knallgas gleichgültig war, wie man das betreffende p_H einstellte, war dies beim Chlorknallgas nicht der Fall. Kurve I konnte nur erreicht werden, wenn man von großem p_H zu kleinem p_H überging.

Kurve II: Wurde p_H in der Weise verändert, daß man von einem $p_H \leqq 0{\cdot}982$ zu einem größeren p_H überging, so erhielten wir sowohl an blankem wie an platiniertem Platin nur Kurve II. Der Abfall des Potentials erfolgt bei $p_H = 0{\cdot}998$ bis $0{\cdot}999$, was einem Verhältnis der Außendrucke von etwa 1:1000 entspricht, während in Kurve I der Anstieg bei einem Verhältnis der Außendrucke von etwa 1:60 erfolgt. Bei blankem Platin konnte Kurve II auch teilweise erreicht werden, wenn man von großem p_H zu kleinerem p_H überging. Bei platiniertem Platin ist dies jedoch niemals beobachtet worden.

Die Existenz von zwei scheinbar stabilen E-Werten bei einem p_H findet durch die in der nachfolgenden Arbeit gegebene Theorie eine Erklärung. Doch ist diese Erscheinung nicht allein charakteristisch für das Verhalten der Chlorknallgaselektrode. In dem Gebiet $p_H = 0{\cdot}999$ bis $0{\cdot}983$ zeigte nämlich die Chlorknallgaselektrode periodisch sich ändernde Potentiale. Die Potentialschwankungen waren von großer Regelmäßigkeit und wurden daher eingehend untersucht. Da dieser Effekt nicht vorausgesagt werden konnte, so wurden auch die theoretischen Zusammenhänge nicht sogleich klar erkannt. Infolgedessen mußte durch möglichst vielseitige Veränderung der Versuchsbedingungen danach getrachtet werden, zu empirischen Gesetzmäßigkeiten zu gelangen.

In den nun folgenden Kapiteln werden zunächst die Beobachtungen an blankem und dann an platiniertem Platin bei verschiedenem p_H wiedergegeben. Zum Schluß wird der Einfluß der Rührgeschwindigkeit, Temperatur und Belichtung besprochen.

Blanke Elektrode.

Behandelt man eine blanke Platinelektrode, die anfänglich unter 1 Atm. Wasserstoff steht und ein konstantes Potential zeigt, mit einem $H_2 - Cl_2$-Gemisch von bestimmtem p_H, das größer als $0{\cdot}984$ ist, so zeigt sich folgendes: Das Potential steigt zunächst an; bei einem bestimmten Wert bleibt es längere oder kürzere Zeit konstant und fällt dann sehr schnell ab. Es erreicht ein Minimum, steigt dann wieder bis etwa zu demselben Höchstwert an, worauf sich das

Spiel wiederholt. Das dauert so lange fort, bis das Potential einmal bei einem Anstieg direkt zum Chlorpotential übergeht, wo es dann dauernd konstant bleibt. Das Potential zeigt dann den Wert, der seinem p_H in Kurve II von Fig. 2 entspricht. In einigen Fällen mußten die Versuche abgebrochen werden, ohne daß die Schwingungen aufgehört hätten. Indessen waren dies solche, bei denen in Analogie zu den anderen ein sehr langes Andauern der Schwingungen zu erwarten war.

Die Potential-Zeit-Kurve hatte bei allen Versuchen die gleiche charakteristische Gestalt, die in Fig. 3 wiedergegeben ist. Wenn in einzelnen Fällen wesentliche Abweichungen beobachtet worden sind, so wird darauf besonders hingewiesen.

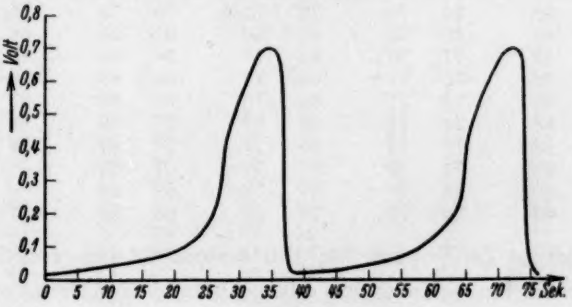


Fig. 3.

Den höchsten Wert, den das Potential bei einer Schwingung erreicht, nennen wir $E_{\text{max.}}$, den tiefsten $E_{\text{min.}}$. Die Schwingungsdauer, d. h. die Zeit, die von einem steilen Abfall bis zum nächsten verstreicht, nennen wir τ. Den Durchschnittswert von τ bei einem Versuch bezeichnen wir mit $\bar{\tau}$. (Bei seiner Berechnung werden die ersten 20 Schwingungen nicht mit einbezogen, weil sie unregelmäßig sind, da das Gasgemisch sich langsam einstellt.) Die Gesamtzeit, die notwendig ist, bis sich das stabile Chlorpotential einstellt, nennen wir t_{Cl}. Als Anfang wählen wir den Augenblick, wo sich der erste steile Abfall zeigt. Die Gesamtzahl der Schwingungen, die eine Elektrode bei einem Versuch ausführt, nennen wir N.

Es sollen zunächst einzelne ausgewählte Versuche wiedergegeben werden, an Hand derer dann zum Schluß eine zusammenfassende Darstellung gegeben wird.

Versuch 1.

Eine blanke Platinelektrode wurde zuerst mit Chlorüberschuß bespült und dann so lange mit reinem Wasserstoff behandelt, bis das

Potential den Wert Null zeigte (siehe auch Fig. 5). Es wurde dann ein konstantes Gemisch von Wasserstoff und Chlor eingeleitet. Die zur Elektrolyse verwendeten Stromstärken waren: $i_{H_2} = 2{\cdot}00$ A, $i_{Cl_2} = 0{\cdot}02$ A also $p_H = 0{\cdot}990$. Die Temperatur betrug wie bei allen Versuchen 21°. Es wurden Schwingungen beobachtet. In Tabelle 1 sind die Werte von τ (in Sekunden) und die dazu gehörigen Werte von $E_{max.}$ (in 0·01 Volt) zusammengestellt. Die aufeinanderfolgenden Werte stehen in den Spalten untereinander.

Tabelle 1.

τ	$E_{max.}$	τ	$E_{max.}$	τ	$E_{max.}$	τ	$E_{max.}$	τ	$E_{max.}$
730	60	76	70	70	74	70	78	68	82
120	63	80	70	67	76	67	78	66	85
98	66	77	70	68	77	64	80	73	84
96	66	70	71	68	77	64	80	73	84
93	66	75	71	65	78	67	80	67	86
92	68	74	71	68	77	67	82	69	84
89	69	72	72	64	77	71	81	74	130
87	69	73	73	67	78	67	80		
82	69	73	73	67	78	67	81		
77	69	74	74	70	78	63	83		

Das letzte Zahlenpaar 74; 130 bedeutet, daß von dem steilen Abfall der letzten Schwingung bis zu dem Augenblick, wo sich das Chlorpotential konstant einstellt, 74 Sekunden vergehen.

Versuch 2.

Dieselben Bedingungen wie Versuch 1, nur p_H wurde vergrößert. $p_H = 0{\cdot}992$. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.

τ	$E_{max.}$	τ	$E_{max.}$	τ	$E_{max.}$	τ	$E_{max.}$	τ	$E_{max.}$
1838	62	59	69	53	70	55	73	55	77
155	62	61	68	54	70	54	74	51	76
130	63	60	69	53	71	63	74	54	79
115	63	61	69	54	70	54	74	55	80
93	63	60	69	52	71	53	74	56	78
95	63	62	69	53	71	50	74	51	79
92	64	59	69	52	71	50	74	51	79
86	65	60	70	57	71	50	74	51	80
71	65	59	70	53	71	53	75	53	79
65	66	60	69	54	73	49	76	52	79
61	67	59	69	52	73	51	77	51	80
59	69	58	69	53	73	50	76	55	81
63	69	60	70	56	73	55	77	59	80
60	69	57	70	54	73	50	76	57	81
55	69	55	70	61	73	50	76	52	80
58	69	54	70	54	73	53	80	60	130

Versuch 3. $p_H = 0{\cdot}995$.

Da bei diesem Versuch $N = 556$ war, ist darauf verzichtet worden, alle Schwingungen wiederzugeben. In der später folgenden Tabelle 5 sind die Werte von $\bar{\tau}$, t_{Cl} und N wiedergegeben.

Versuch 4. $p_H = 0{\cdot}997$.

Bei diesem p_H wurde der Versuch nach 54 Stunden abgebrochen, ohne daß ein Übergang zum Chlorpotential festgestellt werden konnte. Wir geben in der Tabelle 3 einzelne Werte von τ und $E_{max.}$ wieder und die Zeit, zu der sie nach Beginn des Versuches gemessen worden sind.

Tabelle 3.

4 Std. nach Beginn		12 Std.		25 Std.		36 Std.		54 Std.	
τ	$E_{max.}$	τ	$E_{max.}$	τ	$E_{max.}$	τ	$E_{max.}$	τ	$E_{max.}$
53	65	48	66	49	68	48	71	51	70
51	66	48	67	51	68	50	69	50	70
51	66	48	66	47	66	50	72	48	70
50	66	48	66	47	66	47	70	49	71
48	66	48	67	51	66	50	69	51	71
50	67	47	66	53	66	49	69	48	69
52	66	49	66	54	66	48	71	47	69
52	67	47	67	54	66	52	72	49	71
51	66	46	66	52	68	49	69	50	70
50	66	48	66	51	67	48	69	51	71

Versuch 5. $i_{H_2} = 2{\cdot}00$ A, $i_{Cl_2} = 0{\cdot}002$ A also $p_H = 0{\cdot}999$.

Für diesen Wert von p_H war die Apparatur nicht mehr empfindlich genug. In den entweichenden Gasen konnte jedoch noch deutlich Chlor nachgewiesen werden. Es wurden noch Schwingungen beobachtet, die aber unregelmäßig waren. Die Werte von τ schwankten zwischen 2 und 35 Minuten. $E_{max.}$ lag meistens bei 0·55 Volt und änderte sich nicht von Schwingung zu Schwingung. Die Potential-Zeit-Kurve zeigte den in Fig. 4 wiedergegebenen Verlauf. Die gegen-

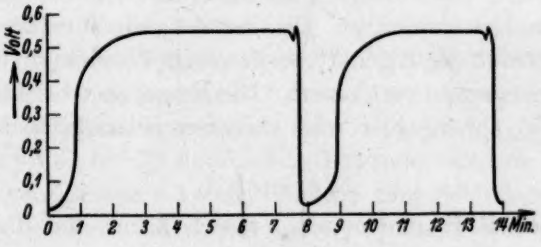


Fig. 4.

über den anderen Versuchen wesentlich größeren Werte von τ kommen also dadurch zustande, daß das Potential beim Maximum längere Zeit annähernd konstant bleibt.

Versuch 6.

Dieselben Bedingungen wie Versuch 1. Er wurde mit derselben Elektrode jedoch etwa 3 Wochen später ausgeführt.

Tabelle 4.

τ	$E_{max.}$	τ	$E_{max.}$	τ	$E_{max.}$	τ	$E_{max.}$	τ	$E_{max.}$
410	63	48	68	38	73	38	77	36	81
81	63	49	73	43	73	41	78	36	81
65	65	50	70	44	76	39	79	36	81
63	65	46	69	41	75	39	78	36	82
56	65	48	70	41	76	40	79	40	82
54	66	46	70	36	76	38	84	35	80
55	73	43	71	41	77	40	81	38	130
53	66	42	71	44	77	42	82		

In der nun folgenden Tabelle 5 sind die Werte von $\bar{\tau}$, N und t_{Cl}, die in Versuch 1 bis 6 beobachtet worden sind, zusammengestellt. Die Nummer der Versuche entspricht ihrer tatsächlichen zeitlichen Folge.

Tabelle 5.

Versuch	p_H	N	$\bar{\tau}$	t_{Cl}
1	0·990	48	68	56 Min. 56 Sek.
2	0·992	80	55	1 Std. 18 Min. 6 Sek.
3	0·995	556	52	8 Std. 10 Min. 14 Sek.
4	0·997	>3800	50	>54 Std.
5	0·999	unregelmäßig		
6	0·990	37	40	27 Min. 55 Sek.

Aus der Tabelle 5 können wir entnehmen, daß t_{Cl} und N mit wachsendem p_H wachsen. Wie Versuch 6 zeigt, darf man das Fallen der Werte von $\bar{\tau}$ von Versuch 1 bis 4 aber nicht darauf zurückführen, daß p_H verändert worden ist. Dies beruht vielmehr darauf, daß eine blanke Elektrode die Eigenart besitzt, von Versuch zu Versuch ihre Schwingungsdauer zu verkleinern. Die Frage, ob τ bei blanken Elektroden von p_H abhängig ist, muß also offen gelassen werden.

Versuch 7.

Dieselben Bedingungen wie Versuch 2, nur die Elektrode war eine andere.

Tabelle 6.

τ	$E_{max.}$	τ	$E_{max.}$	τ	$E_{max.}$	τ	$E_{max.}$	τ	$E_{max.}$
812	60	40	67	40	71	34	77	33	85
85	61	37	67	34	71	34	78	32	57
75	61	36	67	34	74	31	76	19	83
64	63	35	66	33	71	33	77	30	85
53	63	37	68	33	72	33	80	33	57
43	65	37	68	34	73	31	57	22	82
40	63	37	68	33	74	24	79	35	57
40	66	35	69	32	74	37	78	22	82
36	66	35	69	32	75	34	87	37	79
47	64	35	69	31	77	36	58	33	57
42	63	37	70	31	76	22	77	22	83
39	65	34	71	32	78	30	82	34	57
38	65	35	70	31	75	36	82	22	83
40	65	37	70	35	77	30	66	31	57
38	67	37	72	32	76	23	85	22	83
40	67	35	70	33	77	32	60	32	59
38	67	34	70	32	77	23	79	25	83
								37	130

In Versuch 1 bis 4 war τ annähernd konstant, und die Abweichungen der einzelnen τ-Werte von $\bar{\tau}$ lagen meistens innerhalb einer Fehlergrenze von 10%. Durch diesen Versuch sollte die ebenfalls oft beobachtete Erscheinung beschrieben werden, daß die Werte von τ und $E_{max.}$ von zwei aufeinanderfolgenden Schwingungen sehr verschieden sind. Es besteht dann die Gesetzmäßigkeit, daß einer Schwingung mit kleinem $E_{max.}$ eine Schwingung mit kleinem τ und großem $E_{max.}$ folgt. Auf die Schwingung mit kleinem $E_{max.}$ folgt ein großer Wert von $E_{min.}$ und umgekehrt.

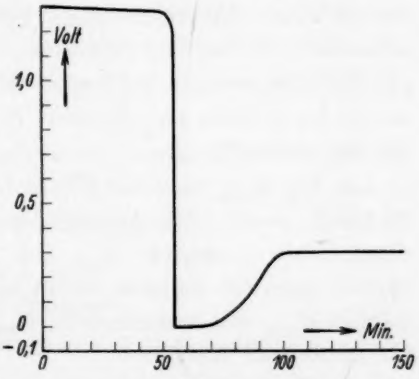


Fig. 5.

Versuch 8.

Ein durch $p_H = 0{\cdot}990$ erzeugtes konstantes Chlorpotential wurde mit reinem Wasserstoff behandelt. Die Potential-Zeit-Kurve zeigt den in Fig. 5 wiedergegebenen Verlauf. Der Abfall des Potentials von 1·20 bis 0 Volt erfolgt durchschnittlich innerhalb von 3 Sekunden.

Das Potential von 0·3 Volt, das sich zum Schluß konstant einstellt, bleibt bestehen, auch wenn man 10 Stunden reinen Wasserstoff durch das Elektrodengefäß strömen läßt. Dieses rührt von nachweis-

bar noch vorhandenem Chlor her. Den Wert von 0·3 Volt darf man nicht als Normalwert ansehen, denn es sind solche beobachtet worden, die zwischen 0·05 und 0·4 Volt lagen.

Zusammenfassung für blanke Elektroden.

Bei der nun folgenden Zusammenstellung der empirischen Gesetzmäßigkeiten für das Verhalten der blanken Chlorknallgaselektrode sind auch diejenigen Versuche berücksichtigt worden, die hier nicht angeführt worden sind.

1. Nach dem am Anfang gesagten kann eine Elektrode bei einem $p_H > 0{\cdot}982$ zwei stabile E-Werte zeigen. An blankem Platin ist nur Kurve II beobachtet worden, niemals Kurve I. Die stationäre Einstellung erfolgte immer erst, nachdem sich vorher Schwingungen gezeigt hatten.

2. Bei den Schwingungen zeigte die Potential-Zeit-Kurve den in Fig. 3 wiedergegebenen Verlauf. Abweichungen von dieser Gestalt wurden bei großem p_H beobachtet (und am Anfang der Versuche, wo sich die Lösung erst allmählich mit Chlor sättigt). Es wurde dann mehr oder weniger ausgeprägt die in Fig. 4 wiedergegebene Gestalt beobachtet.

3. Für $E_{\text{max.}}$ wurden Werte beobachtet, die zwischen 0·3 und 0·9 Volt lagen. Sie sind bei verschiedenen Elektroden bei gleichem p_H verschieden. Innerhalb eines Versuches bleiben sie entweder annähernd konstant oder werden von Schwingung zu Schwingung größer. Bei kleinem p_H liegen sie höher und steigen auch schneller an als bei großem p_H. Erreicht $E_{\text{max.}}$ Werte von 0·8 Volt, so werden sie unregelmäßig.

4. Für $E_{\text{min.}}$ wurden Werte beobachtet, die zwischen 0·05 und 0·01 Volt lagen. Am Anfang der Versuche ist $E_{\text{min.}}$ groß und fällt dann mit wachsendem $E_{\text{max.}}$, bis es einen Wert von 0·01 erreicht, worauf dann ein weiteres Fallen nicht mehr eintritt. Bei kleinem p_H wächst $E_{\text{min.}}$ mit wachsendem $E_{\text{max.}}$, wenn bald der Übergang zum Chlorpotential stattfindet.

5. Für die Schwingungsdauer τ sind Werte beobachtet worden, die zwischen 5 Minuten und 10 Sekunden lagen, wobei diejenigen unberücksichtigt geblieben sind, bei denen sich Abweichungen von der Normalgestalt der Potential-Zeit-Kurve zeigten. Verschiedene Elektroden zeigen bei gleichem p_H verschiedene Werte von τ. Die Schwingungsdauer wird bei derselben Elektrode von Versuch zu Ver-

such kleiner. Dieses Verhalten muß offenbar als eine Alterungserscheinung aufgefaßt werden. Bei gleichbleibendem $E_{max.}$ und $E_{min.}$ ändert sich τ nicht. Mit wachsendem $E_{max.}$ und gleichzeitig fallendem $E_{min.}$ wächst τ. Die hier wiedergegebenen Versuche widersprechen den letzten beiden Gesetzmäßigkeiten eher, als daß sie sie bestätigen. Das liegt an folgendem: Am Anfang der hier wiedergegebenen Versuche zeigt die Potential-Zeit-Kurve Abweichungen von der Normalgestalt. Wenn diese Abweichungen nicht auftreten, was auch beobachtet worden ist, dann tritt gerade am Anfang der Versuche besonders gut in Erscheinung, daß τ mit wachsendem $E_{max.}$ und gleichzeitig fallendem $E_{min.}$ wächst. Auch wenn nachher die Potential-Zeit-Kurve die Normalgestalt besitzt, so wird τ mit wachsendem $E_{max.}$ nicht größer. Es macht sich eher ein leichtes Fallen der Werte von τ bemerkbar. Das liegt erstens daran, daß $E_{min.}$ nicht mehr fällt. Außerdem scheint es so, als ob die bereits geschilderte Alterungserscheinung sich auch innerhalb eines Versuches bemerkbar macht und so hervorruft, daß τ immer kleiner wird. Die Frage, wie τ von p_H abhängig ist, muß offen gelassen werden.

6. Der Übergang zum Chlorpotential findet erst dann statt, wenn die Elektrode Werte von $E_{max.}$ zeigt, die in der Nähe von 0·8 Volt liegen. t_{Cl} und N sind um so größer, je größer p_H ist. Bei verschiedenen Elektroden sind sie bei gleichem p_H ganz verschieden. Die hier wiedergegebenen Zahlenwerte von t_{Cl} haben als solche keine Bedeutung. Bei verschiedenen Elektroden kann t_{Cl} bei gleichem p_H um Tage verschieden sein.

7. Vergleicht man zwei verschiedene blanke Elektroden miteinander, so besteht zwischen ihren Werten von τ, $E_{max.}$ und t_{Cl} folgende Beziehung: Bei derjenigen Elektrode, bei der τ klein ist, ist $E_{max.}$ groß und t_{Cl} klein.

Platinierte Elektrode.

Eine platinierte Elektrode unterscheidet sich dadurch von einer blanken, daß sie bei $p_H = 1$ das Potential Null zeigt, auch wenn noch geringe Spuren Chlor in der Lösung sind. War dies nicht der Fall, so wurde sie für unsere Betrachtungen nicht als platinierte Elektrode angesehen.

Versuch 9.

Eine blanke Platinelektrode wurde sehr stark platiniert. Sie zeigte konstante Potentiale, die durch Kurve I (Fig. 2) wiedergegeben

sind. Diese Einstellung konnte erreicht werden, ohne daß Schwingungen auftraten, wenn p_H nur ganz langsam verkleinert wurde.

Wurde p_H aber in der Weise verändert, daß man von einem $p_H = 1$ direkt zu einem $p_H = 0{\cdot}985$ überging, so wurden zuerst Schwingungen beobachtet. Diese zeigten aber in diesem Falle im Gegensatz zu allen anderen Beobachtungen die charakteristischen Eigenschaften von gedämpften Schwingungen. Die Differenz $E_{max.} - E_{min.}$ (Amplitude) wurde zuerst von Schwingung zu Schwingung größer, wie immer am Anfang der Versuche, erreichte ein Maximum und wurde dann kleiner und schließlich Null. In dem gleichen Sinne änderte sich τ.

Die Potential-Zeit-Kurve zeigte eine Abweichung von der in Fig. 3 wiedergegebenen Gestalt. Der Anstieg erfolgte in demselben Sinne wie bei blanken Elektroden. Der Abfall des Potentials erfolgte jedoch viel langsamer und annähernd in derselben Zeit wie der Anstieg. Bei $p_H = 0{\cdot}982$ stieg das Potential in etwa 10 Stunden ohne regelmäßige Schwankungen zum Chlorpotential an.

Versuch 10.

Die nächste Elektrode war schwächer platiniert als diejenige von Versuch 9. Sie zeigte bei verschiedenem p_H folgendes:

a) $p_H = 0{\cdot}995$.

Es stellte sich ein konstantes Potential von 0·03 Volt ein.

b) $p_H = 0{\cdot}990$.

Es wurden Schwingungen beobachtet, die 3 Stunden nach Beginn des Versuches folgende Werte von $E_{max.}$ und τ zeigten (τ wird in Minuten und Sekunden wiedergegeben).

τ		$E_{max.}$	τ		$E_{max.}$	τ		$E_{max.}$	τ		$E_{max.}$
M.	S.		M.	S.		M.	S.		M.	S.	
2	24	18	2	26	18	2	14	18	2	28	18
2	33	18	2	25	18	2	33	18	2	30	18
2	30	18	2	21	18	2	30	18	2	26	18

$E_{min.}$ lag immer bei 0·05 Volt. Anstieg und Abfall des Potentials erfolgten in der gleichen Zeit.

Die Werte von $E_{max.}$, $E_{min.}$ und τ änderten sich im Verlaufe von 24 Stunden nicht. Der Versuch wurde dann abgebrochen.

c) $p_H = 0{\cdot}985$.

Es wurde beobachtet:

τ M.	S.	$E_{max.}$	τ M.	S.	$E_{max.}$	τ M.	S.	$E_{max.}$	τ M.	S.	$E_{max.}$	τ M.	S.	$E_{max.}$
36	00	20	3	33	35	5	31	39	6	12	41	7	45	42
2	12	22	3	57	35	5	36	39	7	2	41	7	33	42
2	25	24	4	3	36	5	47	39	6	18	41	7	55	44
2	17	25	4	17	36	6	2	40	6	33	41	8	3	43
2	47	26	4	9	37	6	7	40	6	42	41	7	59	42
2	40	27	4	46	37	6	2	40	6	36	41	8	16	42
2	42	28	4	39	37	6	16	40	6	22	41	8	20	43
3	4	29	4	17	38	6	30	40	6	51	41	8	30	43
3	5	30	5	1	37	6	26	40	7	11	41	8	25	43
3	9	30	4	55	37	5	49	39	7	3	42	8	35	44
3	20	31	4	55	37	6	48	40	7	4	42	8	32	43
3	22	31	5	18	39	5	57	39	7	17	42	8	32	43
3	25	33	5	9	39	5	49	40	7	26	42	9	10	43
3	32	33	5	25	39	6	13	41	7	25	42	8	30	44
3	32	34	5	26	39	6	22	41	7	29	42			
3	46	34	5	50	39	6	30	41	7	40	42			

Die Schwingungen wurden dann mit Unterbrechungen beobachtet. Nach 12 Stunden wurde z. B. gemessen:

τ M.	S.	$E_{max.}$	τ M.	S.	$E_{max.}$
8	11	44	8	14	43
8	1	43	7	51	44
8	15	44			

Nach weiteren 12 Stunden:

τ M.	S.	$E_{max.}$	τ M.	S.	$E_{max.}$	τ M.	S.	$E_{max.}$
7	47	44	8	8	44	7	57	44
8	32	44	7	49	44			

Da zu erkennen war, daß in absehbarer Zeit eine Einstellung auf ein konstantes Potential nicht zu erwarten war, wurde der Versuch nicht weiter beobachtet. Ohne zu unterbrechen wurde sodann p_H auf 0·990 erhöht.

2 Stunden nach dieser Umstellung wurde beobachtet:

τ M.	S.	$E_{max.}$	τ M.	S.	$E_{max.}$	τ M.	S.	$E_{max.}$
9	42	39	9	39	38	9	20	39
9	40	38	9	25	39			

Und nach weiteren 20 Stunden bei demselben p_H:

τ		$E_{max.}$	τ		$E_{max.}$	τ		$E_{max.}$
M.	S.		M.	S.		M.	S.	
9	19	38	9	7	38	9	27	39
9	23	38	11	12	38	9	32	39

Beim Vergleich dieser Zahlenwerte mit den unter b) angeführten erkennt man auch hier wieder, daß die Chlorknallgaselektrode ein ganz anderes Verhalten zeigen kann, je nachdem wie man das betreffende p_H einstellt. Ein Vergleich der letzten Werte mit den bei $p_H = 0{\cdot}985$ beobachteten läßt den Schluß zu, daß $E_{max.}$ mit wachsendem p_H fällt und τ mit wachsendem p_H wächst. Der Anstieg des Potentials erfolgte bei großem p_H wesentlich langsamer als bei kleinem p_H, der Abfall dagegen erfolgte schneller.

Ohne zu unterbrechen wurde p_H weiter vergrößert, $p_H = 0{\cdot}995$. Die periodischen Schwankungen hörten auf, und es stellte sich ein konstantes Potential von 0·10 Volt ein.

d) $p_H = 0{\cdot}982$.

Es wurden zunächst Schwingungen beobachtet.

τ		$E_{max.}$	τ		$E_{max.}$	τ		$E_{max.}$	τ		$E_{max.}$
M.	S.		M.	S.		M.	S.		M.	S.	
51	00	24	6	2	36	7	44	42	8	37	44
4	24	32	6	55	40	8	7	43			

Nach der letzten Schwingung blieb das Potential bei 0·45 Volt längere Zeit annähernd konstant und stieg dann in 10 Stunden ohne regelmäßige Schwankungen zum Chlorpotential an.

e) $p_H = 0{\cdot}980$.

Es wurden zuerst auch einige Schwingungen beobachtet, die dann aufhörten, als $E_{max.}$ größer als 0·45 Volt wurde. Der Anstieg zum Chlorpotential erfolgte in 1 Stunde.

Von den weiteren Versuchen an platiniertem Platin wäre noch zu erwähnen, daß bei schwach platinierten Elektroden teilweise schon bei $p_H = 0{\cdot}997$ Schwingungen beobachtet worden sind. Die bei blanken Elektroden durch Versuch 7 beschriebenen starken Schwankungen der Werte von τ und $E_{max.}$ von zwei aufeinanderfolgenden Schwingungen sind auch an platiniertem Platin beobachtet worden.

Zusammenfassung für platinierte Elektroden.

1. Von den beiden stabilen E-Werten, die eine Elektrode bei einem $p_H > 0{\cdot}982$ zeigen kann, sind an platiniertem Platin nur diejenigen beobachtet worden, die der Kurve I (Fig. 2) entsprechen, wenn man von großem p_H zu kleinem p_H übergeht. Die durch Kurve I dargestellten konstanten Potentiale wurden jedoch nur an stark platiniertem Platin gefunden. Bei schwächer platinierten Elektroden wurden konstante Potentiale, die angenähert der Kurve I entsprechen, nur oberhalb eines bestimmten p_H beobachtet, das bei verschiedenen Elektroden ganz verschieden war.

2. Die Potential-Zeit-Kurve zeigte bei den Schwingungen den in Fig. 3 wiedergegebenen Verlauf. Der größte Teil der Zeit wird gebraucht für den Anstieg von 0·01 bis 0·15 Volt. Der Abfall erfolgt absolut genommen langsamer als bei blanken Elektroden, jedoch im allgemeinen wesentlich schneller als der Anstieg. Der Abfall erfolgt um so schneller, je größer p_H und $E_{max.}$ sind. Wesentliche Abweichungen von der Normalgestalt sind bei den gedämpften Schwingungen und bei kleinem $E_{max.}$ beobachtet worden.

3. Die Werte von $E_{max.}$ liegen tiefer als bei blanken Elektroden. Sie sind bei verschiedenen Elektroden bei gleichem p_H verschieden. Bei kleinem p_H liegen sie höher als bei großem p_H.

4. Die Werte von $E_{min.}$ liegen zwischen 0·01 und 0·1 Volt und im allgemeinen etwas höher als bei blanken Elektroden. Sie zeigen die Tendenz, mit wachsendem $E_{max.}$ zu fallen.

5. Für τ sind Werte beobachtet worden, die zwischen 2 Minuten und 1 Stunde lagen. Sie sind also wesentlich größer als bei blanken Elektroden. Bei konstant bleibendem $E_{max.}$ und $E_{min.}$ bleiben sie konstant. Mit wachsendem $E_{max.}$ und gleichzeitig fallendem $E_{min.}$ wird τ größer, wie bei blanken Elektroden. τ wächst mit wachsendem p_H. Bei verschiedenen Elektroden sind bei gleichem p_H die Werte von τ verschieden.

6. Die Zeit, in der das Chlorpotential erreicht wird, ist wesentlich größer als bei blanken Elektroden. Die Versuche, bei denen $p_H > 0{\cdot}982$ war, sind alle abgebrochen worden, ohne daß ein Übergang zum Chlorpotential festgestellt werden konnte.

7. Es ist festgestellt worden, daß eine platinierte Elektrode nach längerer Benutzung teilweise die Eigenschaften einer blanken Elektrode annimmt. Dies wirkt sich in der Weise aus, daß sie nicht mehr

das Potential Null zeigt, wenn noch geringe Spuren Chlor in der Lösung sind. Außerdem werden ihre τ-Werte kleiner und ihre $E_{max.}$-Werte größer.

8. Es spielt für die Ergebnisse eine Rolle, wie man das betreffende p_H einstellt.

Einfluß der Temperatur.

Eine Erhöhung der Temperatur ruft bei blanken wie bei platinierten Elektroden eine Verkürzung der Schwingungsdauer und ein gleichzeitiges leichtes Fallen der Werte von $E_{max.}$ hervor.

Geht man bei blanken Elektroden nach der Temperaturerhöhung auf den alten Wert wieder zurück, so ist die Schwingungsdauer kleiner, als sie vor der Temperaturerhöhung war. Das liegt an der bereits geschilderten Eigenschaft einer blanken Elektrode, daß ihre Schwingungsdauer von Versuch zu Versuch kleiner wird. Aus einzelnen Versuchen konnte entnommen werden, daß dieser Vorgang durch Temperaturerhöhung noch beschleunigt wird.

Einfluß der Rührung.

Eine Verringerung der Rührgeschwindigkeit ruft diejenigen Erscheinungen hervor, die eine plötzliche Verringerung des Partialdruckes des Chlors auch hervorrufen würde. So wurden bei diesem Vorgang die Werte von τ größer und die von $E_{max.}$ kleiner. Auch ein Übergang der Potential-Zeit-Kurve von der normalen Gestalt zu der in Fig. 4 wiedergegebenen wurde bei blanken Elektroden teilweise beobachtet.

Es sollen jetzt solche Versuche besprochen werden, bei denen sich ein konstantes Potential eingestellt hatte, wonach die Rührung plötzlich abgestellt wurde.

An der durch Versuch 9 beschriebenen Elektrode wurde durch $p_H = 0{\cdot}980$ das Chlorpotential erzeugt. p_H wurde dann auf $0{\cdot}995$ vergrößert. Es stellte sich ein konstantes Potential von $1{\cdot}29$ Volt ein, das auch nach 48 Stunden denselben Wert besaß. (Würde man dieses p_H von der Wasserstoffseite herkommend einstellen, so würde man $0{\cdot}02$ Volt finden.) Die Rührung wurde etwa 30 Sekunden unterbrochen. Das Potential fiel etwa in 1 Minute zunächst langsam und dann sehr schnell auf 0 Volt herunter.

Auch bei einem $p_H = 0{\cdot}997$ ist derselbe Versuch ausgeführt worden. Für größere Werte von p_H scheiterten die Versuche an der

Ungenauigkeit der Apparatur. Wie klein p_H werden darf, damit dieser Effekt noch auftritt, hängt von der Elektrode ab. An platinierten Elektroden wurde er bis zu einem kleineren p_H beobachtet als an blanken. Bei $p_H = 0{\cdot}990$ ist er an beiden nicht mehr beobachtet worden.

Bei blanken Elektroden stellt sich im Anschluß an die Schwingungen das Chlorpotential ein und bleibt auch konstant. Stellt man aber die Rührung ab, kurz nachdem es sich eingestellt hat, so fällt das Potential auf 0 Volt herunter. Wurde nach dem Abfall des Potentials die Rührung wieder angestellt, so zeigen sich wieder Schwingungen. Es wurde dann annähernd dieselbe Zeit gebraucht, bis das Chlorpotential sich wieder einstellte, als wenn man den Versuch von vorne angefangen hätte.

Auch wenn sich in einem anderen Potentialbereich ein annähernd konstantes Potential eingestellt hatte, so fiel es ab, wenn man die Rührung plötzlich abstellte. (Die durch Kurve I in Fig. 2 dargestellten Potentiale ausgenommen.) Der Abfall erfolgte um so schneller und bis zu einem um so tieferen Wert, je größer E war.

Einfluß der Belichtung.

Das Elektrodengefäß hatte dieselbe Form wie bei den bisherigen Versuchen. Gegenüber der Elektrode befand sich ein Loch, auf das ein Quarzfenster geklebt war. Belichtet wurde mit einer Kohle-Bogenlampe.

Es konnte bei verschiedenen Versuchen mit blanken Elektroden ein Einfluß der Belichtung auf die Schwingungen nicht festgestellt werden. Dagegen wurde folgendes beobachtet:

Bei einer blanken Elektrode wurde ein Chlorpotential 24 Stunden unter einem $p_H = 0{\cdot}997$ gehalten. Es wurde ein Potential von 1·28 Volt gemessen. Die Elektrode wurde danach belichtet. Das Potential fiel in durchschnittlich 10 Minuten auf 0 Volt herunter. Bis zu 1·20 Volt erfolgte der Abfall langsam und dann sehr schnell. Bei kleinerem p_H konnte wohl ein leichtes Sinken des Potentials beobachtet werden, aber nicht der steile Abfall.

Reststromversuche.

Die bei unseren Versuchen bisher verwendete platinierte Elektrode wurde in 0·1 norm. *HCl* unter einer Atmosphäre Wasserstoff einem großen platinierten Platinblech gegenübergeschaltet. Es wurde

an die kleine Elektrode eine wechselnde Spannung angelegt und die Stromspannungskurve aufgenommen, die den in Fig. 6 wiedergegebenen Verlauf zeigte.

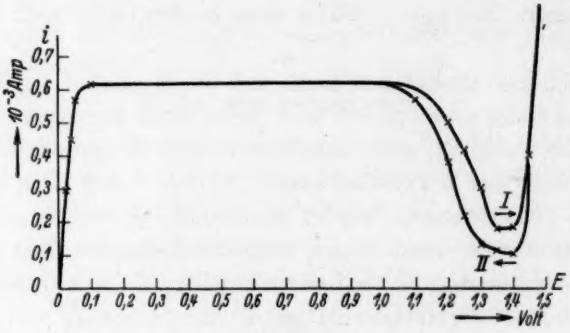


Fig. 6.

Kurve I wurde erhalten, wenn man von kleineren Spannungen zu höheren überging.

Kurve II: Sie wurde erhalten, wenn man von Spannungen, die größer als 1·45 Volt waren, zu kleineren überging.

Für das Gebiet von 0·1 bis 1·10 Volt sind die Mittelwerte angegeben, weil die Stromstärke sehr stark schwankte.

Jena, Chemisches Laboratorium.

Zur Theorie periodisch wirkender katalytischer Reaktionen.

Von

Kurt Bennewitz.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 11. 37.)

Die in der vorangehenden Arbeit beobachtete Erscheinung periodischer Potentialschwankungen an mit $H_2 - Cl_2$-Gasgemisch bespülten Platinelektroden in HCl wird mit Hilfe einer früher gegebenen Theorie nichtstatischer elektrochemischer Vorgänge analysiert und erweist sich als Folge dreier simultan verlaufender Vorgänge (einer Adsorption und zweier Diffusionen), die sämtlich zueinander phasenverschoben sind. Dieser Mechanismus ist allgemein bei katalytischen Reaktionen ähnlicher Art zu erwarten, wenn die Gasdrucke gewisse Bedingungen erfüllen. Es wird vermutet, daß sich auch bekannte periodische Vorgänge der Biologie diesem Schema unterordnen lassen. Überdies stellt es ein durchsichtiges Analogon zum quantentheoretischen Tunneleffekt der Radioaktivität dar, insofern ein metastabiles System durch spontane Aufschaukelung in ein stabiles übergeht.

In der vorangehenden Arbeit[1]) wurde der Ablauf der an einer Platinelektrode in Lösung sich vollziehenden Vereinigung von Chlor und Wasserstoff experimentell untersucht. Als besonders interessierendes Ergebnis wurde unter bestimmten Bedingungen eine streng rhythmische Schwankung des Potentials der Elektrode erhalten, die sich über Tage erstrecken kann und gelegentlich sehr plötzlich abbricht. Hier soll nun auf Grund einer früher entwickelten Theorie[2])[3]) eine Deutung der Vorgänge gegeben werden, die sich aus ihr ohne Zusatzannahmen gewinnen läßt. Zugleich werden die allgemeinen Bedingungen für das Auftreten von periodischen Schwankungen abgeleitet.

Die Grundlagen der Theorie finden sich in Arbeit I[2]); die Anwendung auf die H_2—O_2-Knallgaselektrode ist aus Arbeit II[3]) zu entnehmen. Wir verwenden dieselben Bezeichnungen, jedoch auf die Chlorknallgaselektrode übertragen und insofern erweitert, als wir als

[1]) K. Biastoch, Z. physik. Chem. (A) **181** (1937) 133 (als Arbeit III bezeichnet). [2]) K. Bennewitz und W. Schieferdecker, Z. physik. Chem. (A) **157** (1931) 32 („Arbeit I"). [3]) K. Bennewitz und W. Neumann, Z. physik. Chem. (A) **164** (1933) 277 („Arbeit II").

Gesamtdruck des Gasgemisches, mit dem die Elektrode bespült wird, allgemein P Atm. setzen. Es gelten dann die Beziehungen:

$$p_H = \frac{Ax + (P - B/x)y}{A + y}, \tag{1}$$

worin $$y = \frac{1 + Fz}{1 + Gz}; \quad z = 1 + Cx + D/x; \quad x = e^{-E/\beta}; \tag{2}$$

$$A = \frac{\gamma}{\delta}\frac{\alpha_H}{\alpha_{Cl}}; \quad B = e^{-E_0/\beta}; \quad C = \alpha_H(k_3/k_4); \quad D = B\alpha_{Cl}(k_1/k_2); \quad F = \gamma/k_3; \quad G = \delta/k_1. \tag{3}$$

$$\beta = 0{\cdot}0126; \quad E_0 = 1{\cdot}36 \text{ Volt}. \tag{4}$$

Weiter ist p_H der Partialdruck des Wasserstoffes im Gasgemisch, dessen Gasamtdruck $P = p_H + p_{Cl}$ beträgt; die α sind Ostwaldsche Absorptionskoeffizienten: $\alpha_H = p_H^L/p_H$ und $\alpha_{Cl} = p_{Cl}^L/p_{Cl}$; die γ und δ sind Diffusionsgrößen des H_2 bzw. des Cl_2; E ist das Potential der Platinelektrode, gemessen gegen eine H_2-Normalelektrode in gleichem Elektrolyten (verdünnte HCl). Die k sind Geschwindigkeitskoeffizienten der „Adsorptionsreaktionen“:

$$Cl_2 \rightleftarrows PtCl \begin{matrix} k_1 \\ \rightleftarrows \\ k_2 \end{matrix} \qquad H_2 \rightleftarrows PtH \begin{matrix} k_3 \\ \rightleftarrows \\ k_4 \end{matrix}.$$

Einen Überblick über die möglichen, den Gleichungen entsprechenden Kurvenformen gewinnen wir folgendermaßen: Wir schreiben Gleichung (1) in der Form:

$$p_H/P = \frac{(A/P)x + (1 - B/Px)y}{A + y}. \tag{5}$$

Lassen wir p_H/P von ~ 0 bis ~ 1 wachsen, so wird die Spannung E von $E_0 + \beta \ln P$ bis $-\beta \ln P$ fallen. Für den Anfang ist B/Px, für das Ende $(A/P)x$ maßgebend; im ganzen mittleren Gebiet gilt:

$$p_H/P = \frac{y}{A + y} = \frac{1}{A/y + 1}. \tag{6}$$

Trägt man also E als Funktion von p_H/P auf, so ist der mittlere Teil unabhängig von P, Anfang und Ende aber nicht. Indessen lassen sich diese letzteren beiden Äste leicht ergänzen, indem man schwach geneigte Horizontalen durch die Punkte $E_0 + \beta \ln P$ und $-\beta \ln P$ bis zu den Schnittpunkten mit der generellen Kurve Gleichung (6) zieht. Wir haben also wesentlich nur Kurve Gleichung (6) zu untersuchen.

Bei dem genannten Übergang von E steigt x monoton von B/P bis P. Dabei durchläuft z ein Minimum bei $z_{\min.} = 1 + 2\sqrt{DC}$. Ist nun

in Gleichung (2) (Fall 1) $F \cdot z_{\min.} \gg 1$ und ebenfalls $G \cdot z_{\min.} \gg 1$, so wird y im ganzen Gebiet gleich F/G, also nach Gleichung (6):

$$(p_H/P)_b = \frac{1}{AG/F + 1} = \frac{1}{a_H/a_{Cl} \cdot k_3/k_1 + 1} = \text{const.} \qquad (7)$$

Bildmäßig ergeben sich einfach Vertikale (b in Fig. 1), die durch die beiden Äste (a) und (g) vervollständigt werden. Begrifflich stellt die Vertikale b die Grenze dar, links deren das Oxydationsmittel allein, rechts deren das Reduktionsmittel allein potentialbildend ist, und zwar sind hierfür bestimmend die Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_1, nicht aber die Diffusionsgrößen γ und δ, die in Gleichung (7) nicht vorkommen. Das Potential ist also durch die Reaktion selber, nicht durch Konzentrationsketten bedingt. Je nachdem die Bildungsgeschwindigkeit des Hydrids k_3 oder die des Oxyds k_1 überwiegt, wird sich die Vertikale b nach links bzw. rechts verschieben. Der Fall, daß b in das mittlere Gebiet fällt, ist ziemlich unwahrscheinlich. Daraus geht hervor, daß in fast jeder Kombination e i n e der beiden Komponenten durch geringe Spuren der anderen in ihrem Potential stark beeinflußt wird, umgekehrt aber fast gar nicht. Z. B. verderben Spuren von H_2 das O_2-Potential völlig (Grund der Nichteinstellbarkeit der Sauerstoffelektrode), umgekehrt aber auch größere Mengen von O_2 das H_2-Potential kaum (Grund der Reproduzierbarkeit der Wasserstoffelektrode). Dies entspricht der linken Kurve b. Andererseits wirken geringe Mengen Cl_2 bereits erhöhend auf das H_2-Potential, aber H_2 auf Cl_2 so gut wie gar nicht (rechte Kurve b). Wenn b in der Mitte verläuft, stören sich beide nicht.

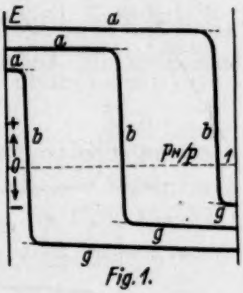


Fig. 1.

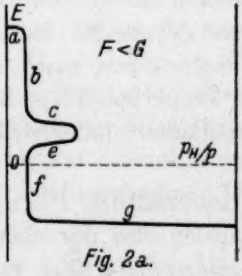


Fig. 2a.

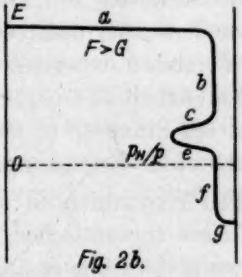


Fig. 2b.

Ist nun bei einem System (Fall 2) $F \cdot z_{\min.} \ll 1$, dagegen $G \cdot z_{\min.} \gg 1$, so wird die Vertikale b im Gebiet $z_{\min.}$ entarten in

der Weise, wie Fig. 2a zeigt; es entsteht eine Ausbuchtung ce nach rechts, deren Mitte dem „Neutralpunkt" entspricht. Ist umgekehrt $F \cdot z_{\text{min.}} \gg 1$, dagegen $G \cdot z_{\text{min.}} \ll 1$, so geschieht das Inverse (Fig. 2b): die Ausbuchtung ce erfolgt nach links. Die Unterscheidung der beiden Unterfälle läßt sich auch so ausdrücken:

Fall 2a, wenn $F < G$ oder $\gamma k_1 < \delta k_3$,

Fall 2b, wenn $F > G$ oder $\gamma k_1 > \delta k_3$.

(Fall 3). Sind endlich sowohl $F \cdot z_{\text{min.}} \ll 1$, als auch $G \cdot z_{\text{min.}} \ll 1$, so erreichen die Ausbuchtungen ihr Maximum, indem sich die neue

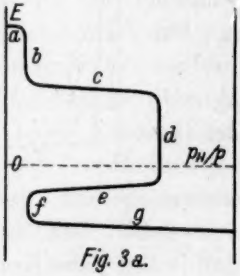


Fig. 3a.

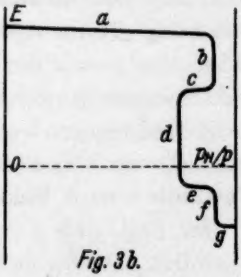


Fig. 3b.

Vertikale d einschiebt. Fig. 3a und 3b enthalten diese Kurven, wieder in die beiden Unterfälle $F < G$ und $F > G$ gesondert. Diese Vertikalen d sind dadurch gekennzeichnet, daß nach Gleichung (2) $y = 1$ oder nach Gleichung (6):

$$(p_H/P)_d = \frac{1}{A+1} = \frac{1}{\gamma/\vartheta \cdot \alpha_H/\alpha_{Cl} + 1}. \tag{8}$$

Wie man sieht, sind hier die Diffusionsgrößen γ und δ entscheidend, nicht aber die k-Größen. Es treten also wirkliche Verarmungen, d. h. Konzentrationsketten auf, die potentialbestimmend sind. Fall 3 ist der allgemeinste, der auftreten kann, und gerade für ihn sind zwei typische Vertreter experimentell gefunden worden, nämlich O_2—H_2 für Fall 3a (Arbeit II), Cl_2—H_2 für Fall 3b (Arbeit III). Beide sind in erwähntem Sinne ($F \lessgtr G$) invers zueinander; indessen bedarf es hierzu noch einer Ergänzung.

Bei den Experimenten wurde der Gesamtdruck $P = 1$ Atm. benutzt. Unsere theoretischen Kurven wurden also nur oberhalb der punktierten $E = 0$-Linie realisiert. Wir zeigen das in Fig. 4a und 4b, wo die ausgezogenen Kurven dem Befunde entsprechen (der Deutlichkeit halber nur schematisch gezeichnet). Die Abschnitte e und f

würden sich erst bei sehr hohem P ausbilden und fehlen deshalb, während g nun nach g' versetzt erscheint.

Wir gehen nochmals auf die „vollständigen" Kurven, Fig. 3, zurück. In ihnen liegen die Äste b und f auf derselben Vertikalen $p_H/P = \frac{1}{A(G/F)+1}$, die Äste d gehören zu einem $p_H/P = \frac{1}{A+1}$. Zwischen diesen beiden, also im Gebiete $\frac{1}{A(G/F)+1} \leqq p_H/P \leqq \frac{1}{A+1}$ entsprechen nun einem einzigen p_H/P, d. h. einem vorgegebenen Gasgemisch drei Werte von E, was eine physikalische Deutung erfordert. Offenbar liegt hier der Schlüssel zum Verständnis des periodischen Verhaltens des Potentials.

Denken wir uns ein bestimmtes p_H/P im gekennzeichneten Gebiet herausgegriffen, so wird das Potential E die Wahl haben im Falle Fig. 3a zwischen den Horizontalen c, e und g, im Falle Fig. 3b zwischen a, c und e. Beide Fälle entsprechen sich vollkommen, was

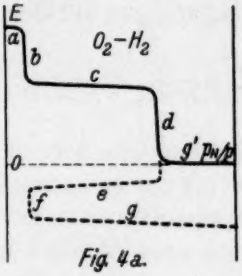


Fig. 4a.

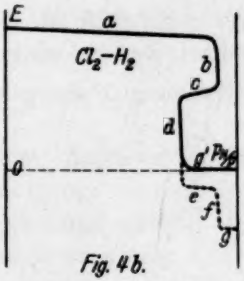


Fig. 4b.

man am besten erkennt, wenn man sich eine der beiden um 180° in der Zeichenebene gedreht denkt. Es entstehen dann topologisch gleichartige Bilder: a der einen Figur entspricht g der anderen usw. Vergleicht man jedoch die bei $P = 1$ Atm. gemessenen Kurven der Fig. 4a (O_2-H_2) und Fig. 4b (Cl_2-H_2) miteinander, so ist bei ersterer der rücklaufende Ast e fortgefallen; die Kurve verläuft eindeutig, und es besteht keine Ursache für periodisches Verhalten. Bei letzterer jedoch ist der Ast e durch g' ersetzt worden und die Mehrdeutigkeit a, c und g' bleibt erhalten. Diesen letzteren Fall wollen wir näher betrachten.

Offenbar besitzen die Äste a, c und g' ganz verschiedene Stabilität. Mit Sicherheit ist der rückläufige c labil, so daß er nicht ohne weiteres erhalten werden konnte. Nach unserer Betrachtung über

Fig. 1 ist aber klar, daß a stabiler als g' ist, was sich aus der Länge dieser Strecken ergibt und besagt, daß $k_3 > k_1$ ist. Bewegen wir uns also auf a von links nach rechts, so liegt kein Grund vor, diesen Ast zu verlassen. Bewegen wir uns umgekehrt auf g' von rechts nach links, so wird es zwar unter Umständen glücken, bis an den Eckpunkt $g'd$ zu gelangen. Überlassen wir aber das System auf g' sich selber, so wird eine Tendenz vorhanden sein, nach a zu gelangen; dazu muß es jedoch den „Berg" bei c überwinden. Es löst diese Aufgabe, indem es Potentialschwingungen vollzieht, die allmählich größer werden; sobald sie aber c erreichen, schlägt das Potential nach a um, wo es verbleibt. Auf diese Weise läßt sich der theoretische Kurvenast c experimentell verifizieren.

Es soll nun gezeigt werden, daß sich diese mehr beschreibende Darstellung des Schwingsungsvorganges auch aus unserer Theorie ergibt. Auf einen vollständigen Nachweis müssen wir leider verzichten, da das im Sinne der Theorie angesetzte Gleichungssystem sehr schwer zugänglich ist. Wir beschränken uns auf den Nachweis der Möglichkeit von Schwingungen.

Die Gleichungen dieses Vorganges lauten:

$$\frac{d\sigma_H}{dt} = k_3 p_H^E (1 - \sigma_H - \sigma_{Cl}) - k_4 \sigma_H - U, \tag{9}$$

$$\frac{d\sigma_{Cl}}{dt} = k_1 p_{Cl}^E (1 - \sigma_H - \sigma_{Cl}) - k_2 \sigma_{Cl} - U, \tag{10}$$

$$\frac{dp_H^E}{dt} = \gamma (p_H^L - p_H^E) - k_3 p_H^E (1 - \sigma_H - \sigma_{Cl}) + k_4 \sigma_H, \tag{11}$$

$$\frac{dp_{Cl}^E}{dt} = \delta (p_{Cl}^L - p_{Cl}^E) - k_1 p_{Cl}^E (1 - \sigma_H - \sigma_{Cl}) + k_2 \sigma_{Cl}, \tag{12}$$

$$\frac{\sigma_H \sigma_{Cl}}{(1 - \sigma_H - \sigma_{Cl})^2} = \text{const}. \tag{13}$$

Hier bedeuten wie früher [Arbeit I und II, Gleichung (33)] die σ die LANGMUIRschen Bedeckungsanteile des Hydrids (Chlorids); p^L und p^E die osmotischen Drucke in der Lösung und an der Elektrode und U den katalytischen Umsatz: $PtH + PtCl \rightarrow HCl$.

Bilden wir aus (9) und (10) die Differenz und setzen (11) und (12) ein, so folgt:

$$\frac{d\sigma_H}{dt} - \frac{d\sigma_{Cl}}{dt} = \gamma (p_H^L - p_H^E) - \delta (p_{Cl}^L - p_{Cl}^E) - \left(\frac{dp_H^E}{dt} - \frac{dp_{Cl}^E}{dt} \right). \tag{14}$$

Zur Vereinfachung setzen wir $\delta = \gamma$, was hier unwesentlich ist; weiter sei:

$$\sigma_H - \sigma_{Cl} = \eta; \quad \text{und} \quad (p_H^L - p_H^E) - (p_{Cl}^L - p_{Cl}^E) = -\xi.$$

Dann lautet Gleichung (14) einfacher:

$$\frac{d\xi}{dt} + \gamma\xi + \frac{d\eta}{dt} = 0. \tag{15}$$

Das Potential E ist nach unserer Auffassung ausschließlich durch σ_H und σ_{Cl} [Arbeit I, Gleichung (12) und (13)] und somit durch η festgelegt. Ist nun E eine Funktion der Zeit, so kann auch $d\eta/dt = f(t)$ gesetzt werden. Die Lösung von Gleichung (15) lautet dann:

$$\xi = Ke^{-\gamma t} - e^{-\gamma t}\int f(t)e^{\gamma t}dt. \tag{16}$$

Da wir η als periodisch erwarten, können wir allgemein ansetzen:

$$\eta = \sum_n a_n \sin(n\omega t); \quad \text{also} \quad f(t) = \sum_n n a_n \omega \cos(n\omega t). \tag{17}$$

Damit wird ξ:

$$\xi = Ke^{-\gamma t} - \sum_n \frac{a_n}{\gamma^2/n^2\omega^2 + 1}[(\gamma/n\omega)\cos(n\omega t) + \sin(n\omega t)]; \tag{18}$$

oder

$$\xi = Ke^{-\gamma t} - \sum_n a_n \cos\varphi_n \sin(n\omega t + \varphi_n); \quad \text{wo } \operatorname{tg}\varphi_n = \gamma/n\omega \text{ ist.} \tag{19}$$

Tatsächlich wird also auch ξ periodisch; daraus geht hervor, daß unser Gleichungssystem rhythmische Vorgänge darzustellen vermag, wie sie in der vorhergehenden Arbeit beobachtet wurden. Leider wird die weitere Durchführung der Rechnung so schwierig, daß wir davon absehen wollen.

Periodische chemische Reaktionen sind seit langem bekannt, z. B. die Auflösung von Eisen in Chromsäure. In den meisten dieser Fälle liegt eine Kopplung zweier phasenverschobener Vorgänge vor, nämlich einer Diffusion und einer Reaktion. Hier aber handelt es sich um ein viel verwickelteres Phänomen: periodisch veränderlich sind die miteinander gekoppelten Belegungen σ_H und σ_{Cl}, und weiter die beiden nicht gekoppelten Partialdrucke p_H^E und p_H^{Cl}, so daß drei Vorgänge mit doppelter Phasenverschiebung vorliegen. Während nun in dem einfachen Falle die periodische Reaktion erst dann aufhört, wenn einer der Teilnehmer verbraucht ist, erfolgt hier im allgemeinen ein Abbruch bei voll aufrecht erhaltener Zufuhr der Teilnehmer (p_H^L und p_{Cl}^L) und ohne etwaige Vergiftung des Katalysators.

Was die Länge der einzelnen Periode τ betrifft, die an einer glatten Elektrode zwischen 10 und 300 Sekunden variierte, so läßt

sie sich wenigstens der Größenordnung nach aus der Relaxationszeit abschätzen. Der zeitbestimmende (langsamste) Vorgang ist offenbar die Diffusion; der Druckausgleich in der Diffusionsschicht gehorcht der Gleichung:

$$dp/dt = -\gamma(p^L - p^E). \tag{20}$$

Dieses γ hängt, wie hier nur erwähnt werden soll, mit dem Diffusionskoeffizienten D so zusammen:

$$\gamma \sim 6 \cdot 10^{-3} \cdot D/\Delta^2; \quad \Delta \text{ Schichtdicke; } D \text{ in cm}^2/\text{sec}. \tag{21}$$

Für Wasserstoff wird unter den gegebenen Bedingungen $\gamma \sim 1{\cdot}53 \cdot 10^{-2}$ 1/sec oder die Relaxationszeit $1/\gamma \sim 65$ Sekunden; für Chlor folgt etwa das Dreifache. Damit wird die zuerst überraschende Periodenlänge verständlich.

Die Bedingungen, unter denen sich solche Potentialschwankungen abspielen können, sind ebenfalls leicht angebbar, und zwar für beliebige Oxydations- und Reduktionsmittel. Offenbar sind sie entweder im Oxydationsgebiet zu erwarten, wenn (nach Fig. 3a) $b < p(\text{red.})/P < d$ oder im Reduktionsgebiet, wenn (nach Fig. 3b) $b > p(\text{red.})/P > d$ ist. Da nun b durch Gleichung (7), d durch Gleichung (8) gegeben sind, erhält man durch leichte Rechnung folgendes:

Schwankungen sind möglich:

$$\left.\begin{array}{l}\text{a) im Oxydationsgebiet, wenn}\\ \text{b) im Reduktionsgebiet, wenn}\end{array}\right\} \quad \delta_{\text{ox.}}/\gamma_{\text{red.}} \gtrless k_1/k_3. \tag{22}$$

Sie treten wirklich auf, wenn der Gesamtdruck P so gewählt wird, daß[1])

$$\left.\begin{array}{l}\text{a) } P > \dfrac{A+1}{C(G-F)}; \quad \text{d. h.} \quad P > \dfrac{\gamma\alpha_r/\delta\alpha_o + 1}{\alpha_r(k_3/k_4)(\delta/k_1 - \gamma/k_3)}\\ \text{b) } P > \dfrac{B(1/A+1)}{D(F-G)}; \quad \text{d. h.} \quad P > \dfrac{\delta\alpha_o/\gamma\alpha_r + 1}{\alpha_o(k_1/k_2)(\gamma/k_2 - \delta/k_1)}.\end{array}\right\} \tag{23}$$

Dies folgt aus Differentiation von Gleichung (1) nach x und Nullsetzung. In Worten:

Da die Diffusionsgrößen und Löslichkeiten nicht allzusehr variieren, hängt das Verhalten im Wesentlichen von den k ab. Ist die Bildungsgeschwindigkeit der $\left\{\begin{array}{l}\text{reduzierten } (k_3)\\ \text{oxydierten } (k_1)\end{array}\right.$ Stufe die größere, so besteht die Möglichkeit von Schwankungen im $\left\{\begin{array}{l}\text{Oxydations-}\\ \text{Reduktions-}\end{array}\right.$Gebiet. Je

[1]) Die Indices r und o bedeuten die Reduktions- bzw. Oxydationsstufe.

größer nun die Gleichgewichtskonstante der $\begin{cases}\text{reduzierten } (k_3/k_4)\\ \text{oxydierten } (k_1/k_2)\end{cases}$ Stufe ist, bei um so geringerem Gesamtdruck P treten sie wirklich auf. Hinreichende Vergrößerung von P führt also immer zu Schwankungen, hinreichende Verkleinerung beseitigt sie immer. Ihr p_r-Gebiet ist gegeben durch:

$$\frac{1}{\alpha_r/\alpha_0 \cdot k_3/k_1 + 1} \leqq p_r/P \leqq \frac{1}{\alpha_r/\alpha_0 \cdot \gamma/\vartheta + 1}. \tag{24}$$

Es ist weiter von Bedeutung, daß Schwankungen nur im Spannungsbereich der Strecke d auftreten können, und daß dieser Bereich dem Zustande minimaler Flächenbelegung σ_r und σ_0 entspricht. Letzteres bedeutet, daß der katalytische Umsatz U hier ein Maximum besitzt, wie leicht einzusehen ist. Andererseits ist gezeigt worden, daß jede vorhandene Schwankung früher oder später ein Ende findet und damit das Gebiet d verläßt. Damit geht aber der katalytische Umsatz stark zurück. Wir folgern allgemein: Jeder katalytische Umsatz hat, so lange er mit Schwankungen verknüpft ist, die Tendenz, sich selber zu vernichten. Verhindern läßt sich dieser häufig unerwünschte Abfall erstens dadurch, daß die Schwankungen unterbunden werden, was durch Herabsetzung des Gesamtdruckes immer gelingen sollte. Freilich wird dadurch die Nachdiffusion selber verkleinert, so daß der praktische Effekt in Frage gestellt ist. Zweitens aber kann durch elektrische Aufladung das Potential der katalysierenden Elektrode im Neutralbereich gehalten werden, wodurch der erwünschte maximale Umsatz offenbar erzielt werden kann.

Ob die Praxis aus dieser Folgerung Vorteil zu ziehen vermag, läßt sich noch nicht übersehen, da sehr häufig wohl wahre Vergiftung des Katalysators vorliegen dürfte. Immerhin würde es lohnen, die behandelte Frage auch dort weiter zu verfolgen.

Für die Biologie besitzt dieser Mechanismus insofern ein Interesse, als auch dort ganz ähnliche Systeme vorliegen, nämlich Reaktionsteilnehmer, die durch Fermente, Enzyme oder Hormone zur Reaktion veranlaßt werden. Da nun auch hier rhythmische Reaktionen nicht unbekannt sind, so liegt es nahe, sie auf die gleichen Ursachen zurückzuführen. Bei der Gehirnflüssigkeit wurden bekanntlich durch Berger solche elektrometrisch meßbaren Vorgänge beobachtet und von anderen bestätigt; neuerdings ist bei Pflanzensäften etwas Ähnliches durch den indischen Botaniker Bose gefunden worden. Auf die Folgerungen, die sich hieraus für das natürliche

Ende dieser Erscheinung ergeben, wagen wir nur schüchtern hinzuweisen.

Von theoretischem Interesse ist noch ein weiterer Punkt. Wir haben eine Art von Systemen kennen gelernt, die sich aus einem metastabilen Zustand der Ruhe heraus durch selbständige Aufschaukelung über einen „Wall" hinweg in den stabilen Zustand zu versetzen vermögen. Das erinnert außerordentlich an den quantentheoretischen „Tunneleffekt", der z. B. zur Erklärung der Radioaktivität herangezogen wird. Letzterer begegnet bekanntlich großen begrifflichen Schwierigkeiten, während der hier behandelte Effekt mit klassischen Mitteln ohne weiteres verständlich ist. Es liegt nahe, hier Parallelen zu vermuten, die den Tunneleffekt seines Nymbus entkleiden würden.

Jena, Chemisches Laboratorium.

Bücherschau.

Der Chemie-Ingenieur. Herausgegeben von A. EUCKEN und M. JAKOB. Bd. III: Chemische Operationen. Teil 1: Physikalisch-chemische und wirtschaftliche Gesichtspunkte bei der Durchführung chemischer Operationen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937. XVI, 564 S. mit 188 Abb. Geh. 52.— RM., Lwd. 54.— RM.

Dieser Teilband des Handbuches behandelt die chemischen Prozesse im technischen Großbetrieb unter dem Gesichtspunkt ihrer wissenschaftlichen Voraussetzungen.

Im ersten Kapitel betrachtet A. EUCKEN das Ausbeuteproblem vom Standpunkt der thermodynamischen Gleichgewichtslehre. In gedrängter, aber leicht lesbarer Darstellung werden die Formeln entwickelt, die zur Vorausberechnung von Gleichgewichten auf Grund thermischer und atomphysikalischer Daten gebräuchlich sind. Die Anwendbarkeit der einzelnen Berechnungsmethoden wird an einer großen Reihe von Gleichgewichten dargelegt, wobei insbesondere technisch wichtige Reaktionen in den Vordergrund treten. Besonderes Interesse beansprucht die Wiedergabe der neuerdings unternommenen Versuche, die Methoden auch auf Gleichgewichte auszudehnen, in welchen kompliziertere organische Moleküle auftreten, deren statistisch-mechanische Behandlung ziemliche Schwierigkeiten bietet.

Das zweite Kapitel enthält in seinem ersten Teile einen Beitrag von H. DOHSE, welcher die Grundzüge der chemischen Reaktionskinetik gibt. Neben den homogenen Gasreaktionen werden auch heterogene Katalysen betrachtet, insbesondere im Hinblick auf das technisch bedeutsame Problem der Reaktionslenkung. Das umfangreiche Gebiet der Festkörperreaktionen ist von K. FISCHBECK behandelt worden, ebenfalls unter besonderer Berücksichtigung technisch wichtiger Fälle wie Kohleverbrennung, Reduktion von Erzen, Anlauf-, Zunderungs- und Zementationsvorgänge usw.

Eine merkliche Lücke in der Literatur wird durch den Beitrag von G. DAMKÖHLER ausgefüllt, der Reaktions-, Strömungs- und Wärmeleitungsprobleme in der Verknüpfung behandelt, in der sie bei technischen Reaktionen überall auftreten. Eine eingehende mathematische Analyse dieser Vorgänge vermag wohl dazu beizutragen, der in der Praxis auftretenden Schwierigkeiten leichter Herr zu werden. Es ist das Verdienst des Autors, an Stelle der in der Literatur bisher nur spärlich vorliegenden Einzelbetrachtungen eine systematische Behandlung des ganzen Komplexes gesetzt zu haben, wobei sich gleichzeitig aber auch die Lösung einer Reihe wichtiger Einzelfälle ergeben hat. Zunächst wird untersucht, in welcher Weise der in verschieden geformten Reaktionsgefäßen erreichte Umsatz homogener und heterogener Reaktionen außer von der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von der Strömungsgeschwindigkeit des Gemisches, sowie von der Durchmischung infolge von Diffusion, Turbulenz usw. abhängt. Sodann werden auch die dabei auftretenden thermischen Effekte berücksichtigt, die wegen der großen Temperaturempfindlichkeit chemischer Reaktionen eine besonders große Rolle spielen. In allen Fällen werden Formeln angegeben, die zum mindesten einen Überblick über die Größenordnung der zu erwartenden Einflüsse geben.

Schließlich wird noch der Versuch unternommen, auf Grund von Dimensionsbetrachtungen Gesichtspunkte für den Übergang von der Modellausführung zur Hauptausführung einer Reaktionsanlage zu gewinnen.

Ein letztes Kapitel, das von L. Mayer verfaßt ist, gibt einen kurzen Überblick über die mit der chemischen Erzeugung verknüpften wirtschaftlichen Probleme. *Th. Förster.*

Niggli, P., Das Magma und seine Produkte. I. Teil. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937. XII, 379 S. 276 Abb. im Text. 32.— RM., Lwd. 34.— RM.

Der Verfasser hat sich ein besonderes Verdienst um die Erkenntnis der Rolle der leichtflüchtigen Bestandteile im Magma durch seine 1920 erschienene Preisschrift bei der Jablonowski-Gesellschaft in Leipzig erworben. Mit außerordentlicher Gründlichkeit waren in dieser Schrift die insbesondere von Bakhuis-Roozeboom begründeten theoretischen Erkenntnisse über Ein- und Mehrstoffsysteme mit flüchtigen Phasen auf die Probleme der Mineral- und Gesteinsbildung übertragen worden. Die Schrift bildete geradezu einen Wendepunkt für die physikalisch-chemische Erkenntnis des Magmas und der aus ihm sich entwickelnden Kristallisationsprozesse. Das vorliegende Buch ist nun gewissermaßen die zweite Auflage jener klassisch gewordenen Schrift, geht aber darüber hinaus durch eine weitgehende Verwertung der in der Zwischenzeit so stark geförderten Erkenntnisse, besonders durch die von seiten des Geophysikalischen Laboratoriums in Washington durchgeführten Untersuchungen über grundlegende Schmelzgleichgewichte. Es ist ein besonderes Kennzeichen für das nun vorliegende Buch, daß es sich weitgehend mit der insbesondere von Bowen aufgestellten Theorie der gravitativen Differentiation auseinandersetzt. Der Verfasser sucht engen Anschluß an die durch diese Untersuchungen und theoretischen Entwicklungen dargelegten Vorgänge bei der Kristallisation der Magmen, besonders im Hinblick auf die von ihm selbst ausgearbeiteten Methoden der chemischen Variationsdiagramme. Der zweite Teil des Buches soll später im Speziellen die Lehre von den Eruptivgesteinen und den Erzlagerstätten im Licht dieser vielfältigen Erkenntnisse bringen. Der vorliegende erste Band behandelt die dazu erforderlichen theoretischen Grundlagen. Das Ziel des ersten Hauptteils ist der Nachweis, daß die leichtflüchtigen Bestandteile nicht nur in den letzten Phasen der Magmen-Erstarrung eine große Rolle spielen, sondern bei den Differentiationsvorgängen geradezu bestimmend für die Richtung des Kristallisationsverlaufes sind.

Zu diesem Zweck wird die Phasentheorie der Systeme mit flüchtigen Bestandteilen sehr eingehend dargelegt, ungefähr in der gleichen Art wie in der Preisschrift von 1920, aber stark erweitert in mancher den physikalischen Chemiker besonders interessierenden Richtung. So sei vor allem hingewiesen auf die sehr wertvollen Tabellen der Schmelz- und Siedepunkte verschiedener anorganischer Verbindungen (S. 6 bis 10), dann auf die ganz ausgezeichneten historischen Ausführungen der Seiten 11 bis 35. Zu beherzigen sind die auf Seite 66 gegebenen ganz allgemeinen Erörterungen über den Wert der Phasenlehre für das Verständnis der Naturbeobachtungen. Die $P-T$-Diagramme der Einstoffsysteme sind sehr eingehend auf Seite 41 bis 60 behandelt, und zwar unter besonderer Verwertung des von Schreinemakers in 29 Abhandlungen der Amsterdamer Akademie veröffent-

lichten Materials zur Erkenntnis mono- und divarianter Gleichgewichte. Vielleicht mag mancher Leser sich hier fragen, ob des Guten nicht etwas reichlich viel damit getan sei. Wenn aber später, z. B. auf Seite 292 bis 300, die sehr wichtigen und verwickelten Gleichgewichtsbeziehungen in den Systemen $CaO-Na_2O-Al_2Si_2O_7-CO_2$ nach diesen allgemein behandelt werden, so erweist sich doch eindringlich der Nutzen selbst so weitgehender schematischer Betrachtungen.

Man könnte noch auf viele Dinge aus dem reichen Stoff des Buches hinweisen, bei denen sich der Nutzen einer breiten phasentheoretischen Überlegung praktisch erweisen ließe; es genüge z. B. nur der Hinweis auf die Seite 118 u. f. dargelegten Verhältnisse beim Wiederaufschmelzen eines Gesteinskomplexes. Nicht nur die Petrographie hat großen Gewinn aus diesen Betrachtungen, sondern man möchte auch dem physikalisch-chemisch geschulten Keramiker empfehlen, sich in entsprechender Weise den Vorgang der Sinterung recht deutlich zu machen.

Zu den Differentiationsdiagrammen sei noch bemerkt, wie anschaulich sich die Zusammenhänge zwischen den atlantischen und pazifischen Kristallisationsfolgen der Differentiation zum Ausdruck bringen lassen (S. 346 u. f.). Die Bedeutung der Ungleichgewichte, die sich durch mangelhafte Resorption und dergleichen einstellen, werden in gleicher Weise wie in der Bowenschen Theorie des Reaktionsprinzips durchgeführt. Dazu tritt noch die Erörterung des Fehlens der spontanen Einstellung stabilster Gleichgewichtszustände, wie diese vor allem bei den Erscheinungen der Heteromorphie der Eruptivgesteine eine wichtige Rolle spielen. Sehr begrüßenswert ist auch die eingehende Betrachtung der homogenen Gleichgewichte in der Schmelze und der reaktionskinetischen Vorgänge, die hiermit verknüpft sind. Die neueren Erkenntnisse über den Einfluß von Lösungsgenossen auf die spontane Bildung von Kristallisationskeimen sind ebenfalls eingehend behandelt, so vor allem die Einflüsse von Dipolen und von Solvatationszuständen in den Schmelzen. Daß auch die Rolle der Mineralisatoren durch solche Überlegungen verstanden werden kann, ist für die Erkenntnis der Magmenvorgänge bedeutsam.

Das Buch wird zweifellos in entsprechender Weise wie die Schrift von 1920 über die leichtflüchtigen Bestandteile für die weitere Entwicklung der Petrologie auf physikalisch-chemischer Grundlage richtunggebend sein. Das vorzügliche Figurenmaterial und die gute, übersichtliche Ausführung seien noch besonders anerkannt. Man kann mit Spannung dem Erscheinen des zweiten Bandes dieses wertvollen Werkes entgegensehen. *W. Eitel.*

Vogel, R., Die heterogenen Gleichgewichte. Bd. II des Handbuches der Metallphysik. Herausgegeben von G. Masing. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937. XXIV, 737 S. 491 Abb. im Text. 66.— RM., Lwd. 68.— RM.

Der Verfasser hat es erreicht, trotz aller Strenge in leicht faßlicher Form die Lehre vom heterogenen Gleichgewicht so darzustellen, daß der Leser sich mit diesem Gebiet der physikalischen Chemie bekannt machen kann, wodurch er auch seinen vielseitigen Anwendungen auf den Gebieten der Metallkunde, der anorganischen Chemie, der Salzchemie, der Silicatchemie und der Gesteinslehre folgen kann. Vor allem wird der Leser das erste Ziel, das Lesen der Zustandsdiagramme, ohne Schwierigkeiten erreichen können.

Die Lehre vom heterogenen Gleichgewicht ermöglicht es, die komplizierten Beziehungen in den Mischungen zweier, dreier oder mehrerer Stoffe an Hand geome-

trischer Darstellungen zu übersehen. Das Verhalten zweier Stoffe bei verschiedenen Temperaturen wird durch Darstellungen beschrieben, zu denen die Ebene genügt; eine Achse für die Zusammensetzungen der Mischungen, die andere für Temperaturen. In diese Diagramme sollte sich der Leser zuerst einarbeiten, um sich dann an die räumlichen Darstellungen des Verhaltens dreier Stoffe bei verschiedenen Temperaturen zu machen. Den Abschnitt über Dreistoffsysteme hat der Verfasser, der auf diesem Gebiete viel gearbeitet hat, mit besonderer Sorgfalt bearbeitet, so daß dieser Teil als wertvolles Nachschlagewerk dienen wird. Dasselbe gilt für die Raummodelle, welche den Dampfdruck binärer Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergeben.

Das Buch ist so geschrieben, daß der Leser sich auch ohne Hilfe eines Lehrers in die Lehre vom heterogenen Gleichgewicht einarbeiten kann, um dann das Werk als Nachschlagewerk zu benutzen. Man spürt die sichere Hand des erfahrenen Pädagogen, der schon viele Schüler in die heterogenen Gleichgewichte eingeführt hat.

Man ersieht daraus, daß das Werk von R. Vogel in glücklicher Weise den Charakter eines Lehrbuches mit dem eines Handbuches verbindet.

Die Lehre vom heterogenen Gleichgewicht ruht auf der Basis der klassischen Thermodynamik und ist in ihren Grundlagen in der Hauptsache zuerst von B. Roozeboom entwickelt worden. Wie die Thermodynamik hat sie die stürmische Entwicklung der Atomistik nicht mitgemacht; ihre theoretischen Grundlagen sind heute noch dieselben geblieben wie damals, und so greift der Verfasser in seiner Darstellung mit Recht vielfach auf älteres Material zurück. Wo Beispiele in der neueren Forschung vorliegen, sind sie trotzdem vorzugsweise herangezogen worden, und die Fortschritte der grundsätzlichen Erkenntnisse der letzten Zeit sind in vollem Umfange berücksichtigt worden. Das vorliegende Werk könnte in seinem Grundstock schon vor 10 Jahren und früher geschrieben worden sein, und so ist es doppelt zu begrüßen, daß das jetzt, wo die technische Bedeutung der Vielstoffsysteme, insbesondere bei Legierungen, ständig steigt, endlich geschehen ist.

Das Werk enthält sorgfältige und vollständige, zum Teil systematisch gegliederte Zusammenstellungen der bekannten Metallsysteme, außerdem gute und vollständige Sachregister, so daß der Leser das ihn Interessierende leicht und sicher finden kann. *Tammann.*

Urbach, C., Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien und Leipzig: Verlag Emil Haim & Co. 1937. 204 S. 39 Abb. im Text und 51 Tabellen. Geh. 13.20 RM., geb. 15.— RM.

In den „Monographien aus dem Gesamtgebiete der Mikrochemie" hat Carl Urbach über die „Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse" eine ausführliche Sonderschrift herausgegeben. Diese ist fast ganz auf eigene Forschungen des Verfassers aufgebaut und wendet sich in erster Linie an den Praktiker. Die Theorie wird in einer knappen, belehrenden Darstellung gebracht, und zwar nur insoweit, als es zum Verständnis der Meßtechnik und der Arbeitsweise mit der Apparatur erforderlich ist. Die einzelnen Verfahren sind so eingehend beschrieben, daß ohne weitere Hilfsmittel nach den gegebenen Anleitungen gearbeitet werden kann. Zahlreiche Schaulinien und Tabellen ermöglichen die unmittelbare Ermittelung des gesuchten Wertes nach durchgeführter Ablesung. Der Verfasser hat großen Wert

darauf gelegt, an Hand einer klaren und gedrängten Darstellung die selbständige Ausarbeitung neuer Verfahren zu ermöglichen. Die Schrift ist in drei Abschnitte eingeteilt. Im ersten wird das PULFRICH-Photometer (Stufenphotometer) — das Standardinstrument der Firma Carl Zeiß in Jena — in der Trinkwasseranalyse eingehend beschrieben. Es werden näher behandelt unter anderem seine Aufstellung und Ausführung bei den verschiedenen Messungen, besonders nach der Schichthöhenmethode. Namentlich die verschiedenen Trübungsmessungen werden näher erörtert. Im zweiten Teil wird die stufenphotometrische Untersuchung des Trink- und Nutzwassers, wie z. B. die Bestimmungen der Durchsichtigkeit, Farbe, der Ammoniakverbindungen, Stickstoffverbindungen, Kieselsäure, Phosphorsäure, Sulfate, Alkalien, Erdalkalien, von Eisen, Mangan, Aluminium, Blei und von freiem Chlor ausführlich beschrieben. Es werden sodann Vorschriften für Bestimmungen mit Vergleichslösungen gegeben zur Ermittlung der Menge von Schwefelwasserstoff, Jod, Brom, Chloriden, Kupfer, Zink und der Wasserstoffionenkonzentration. Im letzten Abschnitt werden als Anhang genaue Vorschriften zur Bestimmung von gelöstem Sauerstoff, freier Kohlensäure und der Oxydierbarkeit im Wasser gegeben, ebenso auch für die Bestimmung der Härte des Wassers (Gesamt- und Carbonathärte). Der Arbeit ist ein umfangreiches Schrifttum (132 Nummern) beigegeben. Ein Sachverzeichnis unterstützt wesentlich die praktische Brauchbarkeit des Buches, das als eine wertvolle Bereicherung für die Untersuchung von Trink- und Brauchwasser bezeichnet werden kann und zur Anschaffung zu empfehlen ist.

Klut.

Madame Curie, P., Radioactivité. Paris: Hermann & Co. 1935. 564 S. 26 Tafeln. 150.— Fr.

Beim Ableben von Madame CURIE im Juli 1934 lag das Manuskript ihres Buches, an dem sie mehrere Jahre gearbeitet hatte, fertig vor. Das Ehepaar CURIE-JOLIOT, Tochter und Schwiegersohn, haben nunmehr die Herausgabe durchgeführt.

Madame CURIE hatte noch das Glück, die Entdeckung der künstlichen Radioaktivität durch das Ehepaar CURIE-JOLIOT zu erleben. In kurzen Worten weist sie in ihrem Buche schon auf die mutmaßliche Entwicklung dieser Entdeckung hin. So ist der Zeitpunkt des Erscheinens dieses Lehrbuches der „alten", sozusagen klassischen Radioaktivität als ein besonders günstiger anzusehen. Das vor vierzig Jahren begonnene Gebäude steht fest und in seinem Aufbau abgeschlossen vor uns. Die „natürlichen" Radioelemente sind bekannt, wir können sie uns nutzbar machen, als bequeme Strahlenträger für Fragen der Physik und der Heilkunde, als leicht nachweisbare Vertreter fester und gasförmiger chemischer Elemente für Fragen der Chemie in ihrem weitesten Umfang. Aber nun kommt zu diesem ersten Kapitel radioaktiver Forschung das zweite hinzu. Eine neue Entwicklung hat mit der künstlichen Radioaktivität, dem Neutron und dem Positron, den künstlichen Strahlenquellen begonnen; ein Kapitel, das vermutlich noch umfassender und vielleicht noch umwälzender sein wird als das erste.

Das CURIEsche Buch ist hervorgegangen aus Vorlesungen, die Frau CURIE während einer Reihe von Jahren an der Sorbonne gehalten hat; es ist als Lehrbuch für Studenten, nicht als Handbuch gedacht. Es fehlt daher (leider) auch ein genaues Namen- und Sachverzeichnis. Die Einteilung ersieht man aus den am Schlusse wiedergegebenen 29 Kapiteln mit ihren Unterteilungen. Ob die Einteilung des

Stoffes ganz glücklich gewählt worden ist, erscheint dem Referenten zweifelhaft. Den Beginn macht eine 120 Seiten lange Besprechung über Ionen, Elektronen und Röntgenstrahlen; diese macht fast ein Viertel des gesamten Textes aus. Es folgt mit der eigentlichen Radioaktivität zunächst eine Übersicht über die Grundsubstanzen, und es kommen schon recht ins Einzelne gehende Angaben über die Emanationen und aktiven Niederschläge. Erst dann folgt die Theorie der radioaktiven Umwandlungen und danach die Besprechung der Strahlenarten. An diese schließen sich die Wirkungen der Strahlen an, ihre biologische und medizinische Anwendung, die Auslösung der Neutronen und die künstliche Radioaktivität. Letztere Kapitel naturgemäß nur bis zum Jahre 1934.

Nach all diesem kommt schließlich die systematische Beschreibung der drei radioaktiven Familien, der Uran-, Actinium-, Thoriumreihe. Den Schluß bilden eine Anzahl wichtiger Tabellen.

Man merkt natürlich an dem Buche, daß es von einem Forscher geschrieben ist, dem wir einen großen Teil des darin Dargestellten selbst verdanken und der mit dem übrigen, besonders den Arbeiten der französischen Schule auf das engste vertraut und verbunden ist. Nichtfranzösische Arbeiten sind etwas weniger vollständig berücksichtigt.

Einen besonderen Gewinn stellen die 26 photographischen Tafeln mit ihrer schönen Wiedergabe der verschiedensten Strahlenwirkungen dar, beginnend mit den Radiographien aktiver Mineralien, übergehend zu den Wirkungen der α-, β-, γ-, Röntgenstrahlen und endigend bei den WILSON-Bildern künstlicher Kernprozesse. Das Buch ist als Darstellung der Lehre von den natürlichen Radioelementen jedem zu empfehlen, der sich mit den „klassischen" Grundlagen dieses Wissensgebietes ausführlich vertraut machen will, um vielleicht von hier aus in neue Gebiete vorzustoßen. *Otto Hahn.*

Actualités scientifiques et industrielles. Paris: Hermann & Co. 1936.

Nr. 338: **Kourtschatov, J.-V., Le Champ Moléculaire dans les Diélectrics** (Le Sel de Seignette). 46 S. 28 Abb. im Text. Brosch. 12.— Fr.

Das Bändchen enthält eine sehr klar und anregend geschriebene Zusammenfassung der wichtigsten Tatsachen und Überlegungen, die sich auf das Gebiet der „seignettoelektrischen" Festkörper beziehen. Die molekulartheoretische Deutung dieser bisher nur an sehr wenigen Kristallen feststellbaren Erscheinungen — einem vereinzelten elektrischen Gegenstück zum Ferromagnetismus — bedarf noch weiterer Ausarbeitung. Es ist noch keineswegs ersichtlich, wie diese Besonderheit etwa an die spezielle Struktur gerade dieser Kristallgitter gebunden ist; daher ist auch die Erwähnung wenigstens des wichtigsten, meist außerdeutschen, Schrifttums zu begrüßen.

Nr. 365: **Allard, G., Polarisation diélectrique.** 26 S. 10.— Fr.

In gedrängter Kürze gibt der Verfasser eine allgemeine, ganz elementare Einführung in die Lehre von der Orientierungspolarisation der Dipolstoffe, vom Zusammenhang zwischen Dipolmoment und Molekülbau, und ähnliches (ohne Literaturhinweise).

Nr. 399 und 400: **Freymann, R., Les Ondes Hertziennes et la Structure Moléculaire.** I. Methodes d'étude du spectre hertzien. 38 S. 9 Abb. im Text. 10.— Fr. II. Absorption et dispersion dans le spectre hertzien. Applications. 63 S. 13 Abb. im Text. 15.— Fr.

Auf zahlreiche, in Teilfragen offenbar möglichst vollständige Literaturangaben gestützt, läßt in I der Verfasser ein zusammenhängendes Bild von der Erzeugung der HERTZschen Wellen entstehen, sowie von der Messung ihrer Brechung und Absorption; in II folgt die Theorie der Absorption und anomalen Dispersion, sowie eine reichhaltige Übersicht über die Meßergebnisse, und zwar nicht nur an reinen definierten Stoffen, sondern auch an technischen Isolierstoffen und biologischem Material. Die Hefte sind als kurze Übersicht über ein wichtiges und noch entwicklungsfähiges Teilgebiet der Beziehungen zwischen Molekülbau und elektromagnetischen Schwingungen gut brauchbar. *L. Ebert.*

Ellinger, Fr., Absorptionsspektroskopie im Ultraviolett. I. Absorptionsspektra der Eiweißkörper, Kohlehydrate und Fette einschließlich ihrer Aufbau- und Abbausubstanzen. (Sonderdruck aus Tabulae Biologicae Bd. XII, S. 291 bis 343.) Den Haag: Dr. W. Junk 1937. Geh. 5.— Fl. = 6.80 RM.

Diese Zusammenstellung enthält eine große Anzahl von Kurven, in denen der Extinktionskoeffizient als Funktion der Wellenlänge für die benannten Verbindungen dargestellt ist und die als willkommene Ergänzung zu den entsprechenden graphischen Darstellungen im Landolt-Börnstein verwendet werden können.

Eingegangene Bücher

BERGMANN, LUDWIG: Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. 230 Seiten mit 148 Abbildungen. (Berlin: VDI-Verlag G. m. b. H.) Geb. 18.50 RM.

DE BOER, J. H.: Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen. XII, 322 Seiten mit 152 Abbildungen im Text. (Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1937.) Geh. 21.— RM, geb. 22.50 RM.

CLARK, C. H. DOUGLAS: The fine structure of matter. Part I: X-rays and the structure of matter. XVII, 216 Seiten mit 124 Figuren im Text. (London: Chapman and Hall Ltd. 1937.) 15 s. net.

DHÉRÉ, CH.: La Fluorescence en Biochimie. (Les Problèmes Biologiques XXI.) (Paris: Les Presses Universitaires de France 1937.)

EGGERT, JOHN: Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. 4. verbesserte Auflage. Gemeinsam bearbeitet mit L. HOCK. XII, 681 Seiten mit 161 Abbildungen. (Leipzig: S. Hirzel 1937.) Geh. 25.50 RM., geb. 27.— RM.

GRÜTZNER, A.: Magnesiumlegierungen. Unter Mitarbeit von G. APEL und C. GÖTZE. Zugleich Anhang zu Magnesium Teil A in GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. 192 Seiten. (Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1937.) Geh. 20.— RM.

HAITINGER, MAX: Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie. VII, 192 Seiten mit 4 Abbildungen und 7 Tabellen. (Leipzig und Wien: Emil Haim & Co. 1937.) Geh. 8.— RM.

HELLMANN, HANS: Einführung in die Quantenchemie. IX, 350 Seiten mit 43 Abbildungen und 35 Tabellen im Text. (Leipzig und Wien: Franz Deuticke.) Geh. 20.— RM., geb. 22.— RM.

HOLLUTA, JOSEF: Die Chemie und chemische Technologie des Wassers. XII, 218 Seiten mit 24 Abbildungen und 22 Tabellen im Text. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1937.) Geh. 14.80 RM., geb. 16.60 RM.

Holz als Roh- und Werkstoff. Herausgegeben von F. KOLLMANN VDI. I. Jahrgang, Heft 1/2: Oktober/November 1937. Einmal monatlich ein Heft von etwa 40 Seiten. (Berlin: Julius Springer.) Vierteljährlich: 6.— RM., Einzelheft: 2.50 RM.

JOST, WILHELM: Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. (Die chemische Reaktion. Herausgegeben von K. F. BONHOEFFER und H. MARK, Band II.) VIII, 231 Seiten mit 60 Abbildungen im Text. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1937.) Geh. 20.— RM., geb. 21.— RM.

KALLMANN, H.: Einführung in die Kernphysik. VI, 216 Seiten mit 14 Abbildungen und 11 Tabellen im Text. (Leipzig und Wien: Franz Deuticke.) Geh. 12.— RM., geb. 14.40 RM.

KRÄNZLEIN, GG. und LEPSIUS, R.: Kunststoff-Wegweiser durch die Kunststoff-Ausstellung 1937, Achema VIII, Frankfurt a. M. 140 Seiten. (Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1937.) Kart. 1.50 RM.

NORMAN, A. G.: The Biochemistry of Cellulose the Polyuronides Lignin. VIII, 232 Seiten. (Oxford: Clarendon Press 1937.) Geb. 15.— s.

J. C. POGGENDORFFS biographisch-literarisches Handwörterbuch für Mathematik, Astronomie, Physik mit Geophysik, Chemie, Kristallographie und verwandte Wissensgebiete. Herausgegeben von der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig. Redig. von H. STOBBE. II. Teil: F bis K. (Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1937.) Geh. 85.— RM.

STEINER, KARL und GRASSMANN, PETER: Supraleitung. (Sammlung Vieweg, Heft 112.) VII, 139 Seiten mit 44 Abbildungen. (Braunschweig: Friedrich Vieweg & Sohn 1937.) Kart. 9.60 RM.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. III. Vj. 37. 1200.

Über die elektromotorische Kraft von nicht-isothermen Salzsäure-Galvanoketten.

Von

Zoltán Szabó.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 10. 37.)

Es wurden die EMK von Salzsäure-Thermoketten gemessen, die aus besonders sorgfältig hergestellten und daher bis auf einige Mikrovolt konstanten Silber-Silberchloridelektroden zusammengestellt wurden, und die Temperaturkoeffizienten bei 25° C bei verschiedenen Konzentrationen festgestellt. Aus den Temperaturkoeffizienten bei mäßigen Konzentrationen ($m < 0{\cdot}2$ mol.) kann man unmittelbar auf die einzelnen Ionenaktivitätskoeffizienten schließen. Es ergab sich, daß die Ionenaktivitäten der Salzsäure unter 0·2 mol. Konzentration einander gleich sind.

Aus den von LANGE und HESS calorimetrisch gemessenen elektrolytischen Peltierwärmen kann man folgern, daß die Überführungswärmen weitgehend konzentrationsunabhängig sind. So können die Ionenaktivitäten auch bei höheren Konzentrationen annähernd berechnet werden. Aber den Ergebnissen haftet noch immer ein Fehler an; denn die Ionenverdünnungswärmen wurden vernachlässigt. Daß diese Rechnung aber bei hohen Konzentrationen wenigstens die Größenordnung richtig wiedergibt, zeigt ein Vergleich des mit Hilfe der so erhaltenen Ionenaktivitäten berechneten Diffusionspotentials mit dem Diffusionspotential, das auf Grund einer erweiterten Gleichung von HERMANS berechnet wurde.

Einleitung.

Ein wichtiges Gebiet der Thermodynamik von nichtisothermen Systemen bildet die Untersuchung der elektrolytischen Thermoketten. Abgesehen von noch im vorigen Jahrhundert ausgeführten Messungen von GOCKEL[1]), BOUTY[2]), NERNST[3]), HAGENBACH[4]) und RICHARDS[5]), haben in neuerer Zeit nur PUTZEYS[6]) und BURIAN[7]) über die elektromotorische Kraft von wässerigen elektrolytischen Thermoketten berichtet.

Diese Autoren haben die Thermodynamik der nichtisothermen Galvanoketten nicht berücksichtigt, und der Temperaturkoeffizient

[1]) A. GOCKEL, Wied. Ann. **24** (1885) 618; **40** (1890) 450; **50** (1893) 696. [2]) E. BOUTY, J. Physique Radium **9** (1880) 229. [3]) W. NERNST, Z. physik. Chem. **4** (1889) 169. [4]) A. HAGENBACH, Wied. Ann. **53** (1894) 447; **58** (1896)21. [5]) TH. W. RICHARDS, Z. physik. Chem. **24** (1897) 39. [6]) P. PUTZEYS, Bull. Soc. chim. Belgique **39** (1930) 454. [7]) R. BURIAN, Z. Elektrochem. **37** (1931) 238.

wurde nur als ein Mittelwert über ein größeres Temperaturintervall berechnet; daher sind die Meßergebnisse nicht sehr exakt, außerdem bleibt ihre Meßempfindlichkeit unter der heute schon erreichbaren Grenze.

Da die Untersuchung der elektrolytischen Galvanoketten manche Aufschlüsse über die Werte der Ionenaktivitätskoeffizienten geben kann, wurden die elektromotorischen Kräfte von verschieden konzentrierten Salzsäure-Thermoketten in einem größeren Temperaturintervall mit der größten erreichbaren Genauigkeit gemessen.

Bei der thermodynamischen Berechnung der EMK von Thermoketten im allgemeinen muß beachtet werden, daß die EMK sich aus Potentialdifferenzen zweier verschiedener Arten zusammensetzt: aus Phasengrenzpotentialen und aus thermoelektrischen Homogeneffekten.

Die EMK der aus zwei homogenen Leitern bestehenden Thermokette wird[1]):

$$\left.\begin{aligned} dE &= -\left(\frac{d\varphi^{\mathrm{I}}}{dT}\right)dT + (\varphi^{\mathrm{I}} - \varphi^{\mathrm{II}})_{T+dT} + \left(\frac{d\varphi^{\mathrm{II}}}{dT}\right)dT + (\varphi^{\mathrm{II}} - \varphi^{\mathrm{I}})_T \\ &= \frac{\partial}{\partial T}(\varphi^{\mathrm{I}} - \varphi^{\mathrm{II}})\,dT - \left(\frac{d\varphi^{\mathrm{I}}}{dT}\right)dT + \left(\frac{d\varphi^{\mathrm{II}}}{dT}\right)dT \\ &= \left\{\frac{1}{\mathfrak{F}}\frac{\partial \bar{F}^{\mathrm{I}}}{\partial T} - \frac{1}{\mathfrak{F}}\frac{\partial \bar{F}^{\mathrm{II}}}{\partial T} - \left(\frac{d\varphi^{\mathrm{I}}}{dT}\right) + \left(\frac{d\varphi^{\mathrm{II}}}{dT}\right)\right\}dT \\ &= \left\{\frac{1}{\mathfrak{F}}(S^{\mathrm{I}} - S^{\mathrm{II}}) - \left(\frac{d\varphi^{\mathrm{I}}}{dT}\right) + \left(\frac{d\varphi^{\mathrm{II}}}{dT}\right)\right\}dT \\ &= \left\{\frac{1}{\mathfrak{F}}(S^{\mathrm{I}} - S^{\mathrm{II}}) + \sum\left(\frac{e_i L_i}{z_i T}\right)^{\mathrm{I}} - \sum\left(\frac{e_i L_i}{z_i T}\right)^{\mathrm{II}}\right\}dT, \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

wo φ die Potentiale, $\bar{F}$ die freien Energien, S die Entropien, L die Überführungswärmen und e die Überführungszahlen sind.

Diese allgemeine Gleichung der EMK von Thermoketten im Falle einer nichtisothermen Galvanokette nimmt, einen binären Elektrolyt vorausgesetzt, mit $T^{(1)}$ und $T^{(2)}$ als Temperaturdifferenz die folgende Gestalt an:

$$E = \frac{RT^{(1)}}{\mathfrak{F}} \ln \frac{f^{(1)}m^{(1)}}{P^{(1)}} - \frac{RT^{(2)}}{\mathfrak{F}} \ln \frac{f^{(2)}m^{(2)}}{P^{(2)}} + \varepsilon_{\text{Elektrolyt}} + \varepsilon_{\text{Elektrode}}, \quad (2)$$

wo die in Klammer gesetzten oberen Indices auf die Temperatur bezogen sind, fm ist die entsprechende Aktivität, $P^{(1)}$, $P^{(2)}$ sind die zu den Temperaturen $T^{(1)}$, $T^{(2)}$ gehörigen absoluten Lösungstensionen, $\varepsilon_{\text{Elektrolyt}}$ ist das zwischen den beiden verschieden temperierten Enden

[1]) C. Wagner, Ann. Physik (5) **3** (1929) 629; (5) **6** (1930) 370.

des Elektrolyten auftretende thermoelektrische Diffusionspotential P, $\varepsilon_{\text{Elektrode}}$ der im Metall ausgebildete thermoelektrische Homogeneffekt.

Wenn diese Gleichung sich auf eine Kationenkette bezieht, so ist eine ähnliche Gleichung für die Anionenkette zu schreiben. Beide sind aber voneinander keineswegs unabhängig, da die Differenz die EMK von Ketten ohne Überführung für die Temperaturen (1) und (2) angibt.

Die Gleichung (2) kann auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$E = E_0^{(1)(2)} + \frac{RT^{(1)}}{\mathfrak{F}} \ln f^{(1)} m^{(1)} - \frac{RT^{(2)}}{\mathfrak{F}} \ln f^{(2)} m^{(2)} + \varepsilon_{\text{Elektrolyt}} + \varepsilon_{\text{Elektrode}}, \quad (3)$$

wo $E^{(1)(2)}$ eine nur von der Art der Elektroden und von dem Temperaturintervall abhängige Konstante ist, die aber von der Konzentration unabhängig ist. Differenzieren wir die Gleichung (3) nach der Temperatur 2 (wobei die Temperatur 1 konstant gehalten wird), so ergibt sich:

$$\frac{\partial E}{\partial T^{(2)}} = \frac{\partial E_0^{(1)(2)}}{\partial T^{(2)}} - \frac{R}{\mathfrak{F}} \ln f^{(2)} m^{(2)} - \frac{RT^{(2)}}{\mathfrak{F}} \frac{\partial \ln f^{(2)} m^{(2)}}{\partial T^{(2)}} + \frac{\partial \varepsilon_{\text{Elektrolyt}}}{\partial T^{(2)}} + \frac{\partial \varepsilon_{\text{Elektrode}}}{\partial T^{(2)}}. \quad (4)$$

Oder wenn das Ludwig-Soretsche Phänomen nicht zustande kommt, wird bei den Konzentrationen 1 und 2 (die Temperaturindices können jetzt fortgelassen werden):

$$\frac{\partial E_1}{\partial T} - \frac{\partial E_2}{\partial T} = -\frac{R}{\mathfrak{F}} \ln \frac{f_1 m_1}{f_2 m_2} - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \frac{\partial \ln f_1/f_2}{\partial T} + \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial T} - \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial T}. \quad (5)$$

Das zweite Glied auf der rechten Seite ist äquivalent der Verdünnungswärme der Ionen, die heute wohl noch unbekannt ist.

Differenzieren wir die Gleichung (4) nach dem Logarithmus der Konzentration, so folgt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial T\, \partial \log m} = &-\frac{R}{\mathfrak{F}} 2{\cdot}303 - \frac{R}{\mathfrak{F}} 2{\cdot}303 \frac{\partial \log f}{\partial \log m} - \frac{RT}{\mathfrak{F}} 2{\cdot}303 \frac{\partial^2 \log fm}{\partial T\, \partial \log m} \\ &+ \frac{\partial^2 \varepsilon_{\text{Elektrolyt}}}{\partial T\, \partial \log m}. \end{aligned}\right| \quad (6)$$

Diese Gleichung wird graphisch dargestellt, wenn die Werte der Temperaturkoeffizienten als Funktion des $\log m$ gezeichnet werden.

Wenn unsere Elektrolytlösung vollkommen wäre, würden die Glieder II, III und IV auf der rechten Seite fortfallen, und die Kurve würde sich als eine Gerade mit der Neigung von 194 μV darstellen. Es sind verschiedene thermodynamische Betrachtungen möglich, nach denen man aus den Abweichungen der experimentellen Daten von den theoretischen Werten manche Aufschlüsse über die Thermodynamik der Lösungen ziehen kann.

Versuchsanordnung.

Bei der Einrichtung der Versuchsapparatur muß überlegt werden, daß, um auf die Aktivitätskoeffizienten mit einer Genauigkeit von 1% schließen zu können, eine Meßempfindlichkeit von 1 μV[1]) nötig ist. Um diese Genauigkeit zu erreichen, wurden die folgenden Vorsichtsmaßregeln eingehalten:

Es ist nötig, daß die Elektroden selbst auf 1 μV beständig sind, die Temperaturschwankung darf nicht mehr als 0·01° ausmachen. Es wird ein entsprechend empfindlicher Meßapparat gebraucht. Die Größenordnung des Temperaturkoeffizienten ist nicht sehr verschieden von der zu messenden EMK, deshalb soll eine der beiden identischen Elektroden erwärmt werden.

Es ist ferner zu beachten, daß fremde EMK bei der Messung keine Rolle spielen. Solche EMK können herstammen:

a) von den im Elektrodenmetall auftretenden thermoelektrischen Homogeneffekten,

b) von dem Voltapotential der Metallkontakte,

c) von dem thermoelektrischen Potential derselben,

d) von dem Ludwig-Soretschen Effekt.

Zu a) und b): Diese Potentiale bestehen zweifellos immer, aber sie fallen bei unseren relativen Messungen heraus.

Zu c): Wenn die Ableitungen aus dem Elektrodenmaterial selbst hergestellt werden und die Anschlüsse auf derselben Temperatur gehalten werden, dann sind diese thermoelektrischen Kräfte zu eliminieren.

Zu d): Da das Ludwig-Soretsche Phänomen die Konzentrationsänderung mittels der Diffusion zustande bringt, hängt deren Geschwindigkeit außer von dem Temperaturgradienten von dem Diffusionskoeffizienten ab. Es ist leicht einzusehen, daß diese Wirkung bei entsprechend gewählten Verhältnissen auf ein Minimum herabgesetzt werden kann.

Als brauchbare Elektrode erwies sich die Silber-Silberchloridelektrode, die auch von MacInnes und Brown[2]) bei Präzisionsmessungen gebraucht wurde. Um unsere noch höheren Anforderungen erfüllen zu können, wurden bei der Vorbereitung der Elektrode die folgenden Regeln eingehalten:

Der Grundstoff der Elektrode ist aus Silberoxyd durch Erhitzen hergestelltes Silber, das in reiner, verdünnter Salzsäure chloriert wird. Die Elektrodenflüssigkeit wird aus sorgfältig doppelt destilliertem Wasser bereitet und darf nur mit aus-

[1]) 1 μV = 0·001 mV. [2]) MacInnes und A. S. Brown, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 1356.

gedämpftem Glas in Berührung kommen. Vor der endgültigen Einstellung müssen die auf obige Weise hergestellten Elektroden und auch das auf das sorgfältigste gereinigte Elektrodengefäß unter Ausschluß der Luft, mit sauerstofffreier Elektrodenflüssigkeit durchspült werden. Solche Behandlung hilft oft auch dann, wenn das Elektrodenpotential während der Messung schwanken würde.

Das verwendete Elektrodengefäß ist auf Fig. 1 zu sehen. Das Gefäß *G* ist mit dem eingeschliffenen Stöpsel aus Pyrexglas versehen. Am Ende des Stöpsels ist eine Platinspirale eingeschmolzen, die aus einer 1%igen Lösung von kristallisiertem Kaliumsilbercyanid elektrolytisch mit Silber überzogen wurde (Stromstärke 0·2 bis 0·3 mA, Elektrolysedauer 2 bis 3 Stunden). Die versilberte Elektrode wird 48 Stunden lang in zweifach destilliertem Wasser gewaschen, dann mit aus „pro analysi" Stoffen dargestelltem Silberoxydbrei bedeckt und im elektrischen Ofen bei 450° bis 480° C 6 Stunden lang erhitzt. Wenn das reduzierte Silber die Elektrode nicht gleichmäßig bedecken sollte, ist die Reduktion mit einer neuen Silberoxydschicht zu wiederholen. Die so angefertigte Silberelektrode muß noch in 0·1 norm. Salzsäurelösung $^1/_2$ Stunde lang mit einer Stromstärke von 0·5 mA chloriert werden. Nach Beendigung der Chlorierung wird die Elektrode in den Schliff des Gefäßes eingesetzt und der obere Teil mit Paraffin abgedichtet.

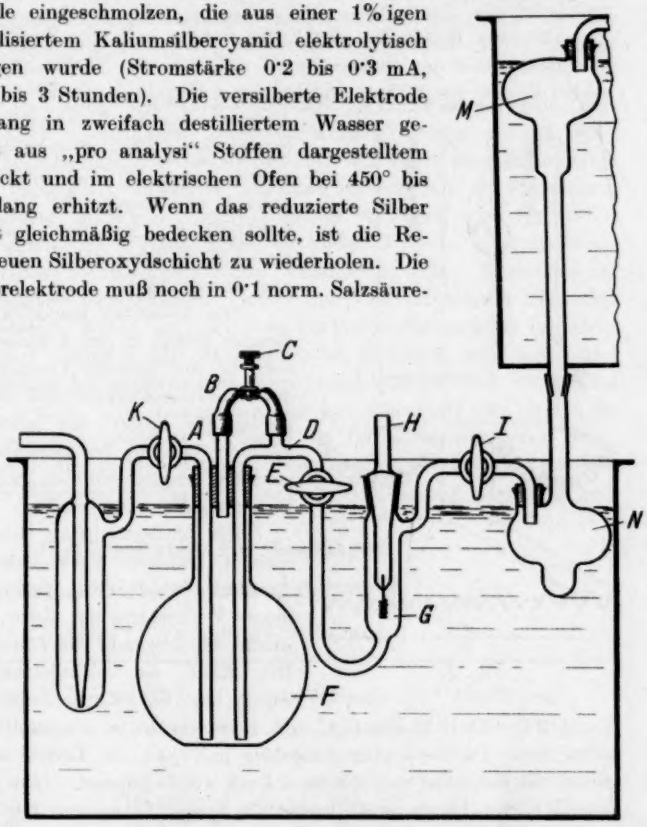


Fig. 1.

Die Füllung des Elektrodengefäßes geschieht wie folgt:

Die Hähne *C*, *E* und *I* werden geöffnet und die im Kolben *F* befindliche Elektrodenflüssigkeit wird mittels gereinigtem Stickstoff $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde lang durchspült. Dann schließt man den Hahn *C*, bis die Flüssigkeit das Gefäß *G* gefüllt hat. Dann wird *C* wieder geöffnet und 5 Minuten lang ein neuer Gasstrom durchgelassen. Dieses Verfahren, die Spülung, ist vier- bis fünfmal zu wiederholen, bis die Waschflüssigkeit ungefähr 300 bis 400 cm³ ausmacht. Bei der letzten Füllung wird zuerst *I*, dann *E* geschlossen und *C* geöffnet. Der Gasstrom wird durch Schließen des Hahnes *K* aufgehoben. Das Potential einer so hergestellten Elektrode ändert sich noch. Deshalb soll am nächsten Tage das ganze Waschverfahren wieder-

holt werden, jetzt aber genügt eine dreimalige Waschung. Das Elektrodenpotential stabilisiert sich erst am 3. Tage und schwankt dann höchstens um 2 bis 3 μV. Es muß wieder betont werden, daß die Beständigkeit des Potentials von der Reinheit der Lösung abhängt, fremde Stoffe, insbesondere organische, rufen sofort eine starke Änderung hervor. Die Hähne *E* und *I* sind deshalb nicht eingefettet. Während der Messung bleibt der Hahn *I* offen.

Das Elektrodengefäß wird am Hals des Kolbens *F* mit Metallplatten umgeben und befestigt.

Die zwei Elektroden der Kette werden in einem Zwillingsthermostaten angeordnet, wobei das senkrechte $M-N$-Rohr die Verbindung darstellt. Die an beiden Enden des Rohres angebrachten Kugeln sowie der enge Durchmesser des Rohres sollen das Zustandekommen des Ludwig-Soretschen Effektes verhindern. Die Thermostaten, von je 60 Liter Inhalt, werden elektrisch geheizt und zeigen eine Temperaturschwankung von 0·01° C. Natürlich hatte immer der obere eine höhere Temperatur. Die Bezugstemperatur war immer 25° C.

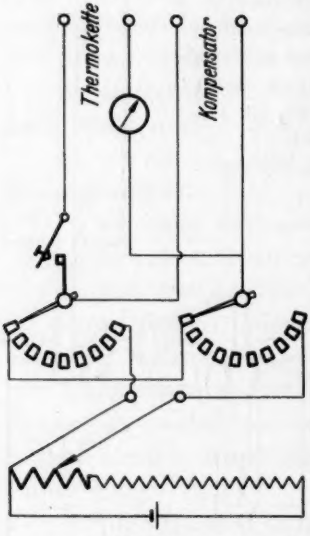


Fig. 2.

Die Ableitung der Elektrode höherer Temperatur wurde in einem passend gebogenen Glasrohr in den unteren Thermostaten geführt, wo der Kompensatoranschluß stattfand. Da hierdurch die Enden der beiden Elektroden der äußeren Leitung bei derselben Temperatur angebracht werden konnten, wurden alle störenden Thermokräfte ausgeschaltet.

Die Meßeinrichtung war dieselbe wie bei meinen früheren Versuchen[1]). Bei sehr verdünnten Salzsäurelösungen wurde, wenn der innere Widerstand der Kette beträchtlich höher wurde, die folgende Einrichtung benutzt (Fig. 2). Die EMK der elektrolytischen Thermokette wurde an die Kurbel eines Spannungsteilers von $9 \cdot 100 + 10 \cdot 10\ \Omega$ angelegt, und diese wurden so eingestellt, daß das Galvanometer beim Tasten keinen Ausschlag gab. An die Enden des Spannungsteilers wurde ein Potential von 0·3 bis 0·4 mV angeschlossen. Nach der Kompensierung der EMK der Thermokette wurde die Spannung an den Kurbeln mit dem Meßkompensator gemessen. So konnte eine Polarisation der Elektrode verhindert werden. Die Messungen wurden wie folgt ausgeführt: Die Elektroden wurden immer auf 25° C eingestellt und die etwaige Potentialdifferenz wurde ermittelt. Sie diente als Korrektionswert bei den folgenden nichtisothermen Messungen. Die nachfolgende Erwärmung geschah so langsam, daß die Temperatur sich in 10 Minuten um 1° änderte. Obwohl das Potential $^1/_4$ Stunde nach Erreichung der konstanten Temperatur ebenfalls konstant geworden ist, wurden die einzelnen Daten bei einer bestimmten Temperatur wenigstens 1 Stunde lang gemessen. Während dieser

[1]) Z. Szabó, Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 22.

Zeit änderte sich die EMK höchstens um einige Mikrovolt. Nach Vollendung einer Beobachtungsreihe bei einer bestimmten Temperatur wurde der Thermostat wieder auf 25° C eingestellt, um die Reversibilität der Elektrode zu kontrollieren. Dann wurde die EMK des isothermen Elektrodenpaares gemessen, und dieser Wert diente bei dem folgenden Versuch als Korrektionswert.

Daß die Berücksichtigung dieses Korrektionswertes nötig und möglich ist, zeigt sich auch darin, daß bei verschiedenen Beobachtungsreihen bei derselben Temperatur verschiedene Beobachtungswerte erzielt wurden, die durch die entsprechenden Korrektionswerte verbessert, denselben korrigierten Wert ergeben haben.

Es wurden aber auch solche Meßreihen ausgeführt, bei denen zu mehreren Temperaturen gehörige EMK nacheinander gemessen wurden. Damit wurden nicht nur die Messungen beschleunigt, sondern wurde auch Auskunft über die etwaige Hysteresis gegeben. Diese kann vorhanden sein aus zwei Gründen: die Einstellung der Elektroden ist ein so langsamer Vorgang, daß er von oben oder von unten annähernd nicht zu demselben Ergebnis führt, die andere Ursache kann die eventuelle Ausbildung eines Ludwig-Soretschen Phänomens sein. Nachdem bei mehreren so ausgeführten Versuchsreihen keine Spur von Hysteresis gefunden wurde, weil die gemessenen Werte innerhalb 1 bis 2 μV übereinstimmten, ist offenbar, daß sich die nach obiger Vorschrift hergestellte Elektrode sehr rasch und reversibel einstellt und in der angewandten Einrichtung kein Ludwig-Soretsches Phänomen zustande kommt. Die Temperatur des Laboratoriums und damit die des Kompensators schwankte zwischen 19° bis 24° C. Da bei verschiedenen Kompensatortemperaturen innerhalb des Versuchsfehlers dieselben Werte erzielt wurden, so ist es klar, daß die Befreiung des Systems von fremden Thermokräften genügend erreicht wurde.

Die Ergebnisse der Messungen

sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Thermokraft in μV.

Temp. ° C	0·01439 mol.	0·1622 mol.	1·2710 mol.	3·8205 mol.
20		+467	−207	−373
21		+365	−164	−308
22	+740	+265	−128	−229
23	+520	+167	− 94	−153
24	+270	+ 83	− 47	− 78
25	0	0	0	0
26	−270	− 73	+ 49	+ 86
27	−520	−159	+101	+171
28	−710	−215	+143	+265
29		−276	+195	+355
30		−331	+246	+457
31		−410		+656
32		−460	+379	
35		−617	+609	
$\operatorname{tg}\alpha = dE/dT$	−270 μV/Grad	− 77 μV/Grad	+ 46 μV/Grad	+ 80 μV/Grad

Jeder Wert ist ein Mittelwert von wenigstens zwei bis drei Beobachtungsreihen. Die Ergebnisse der Tabelle sind auf der Fig. 3 graphisch dargestellt.

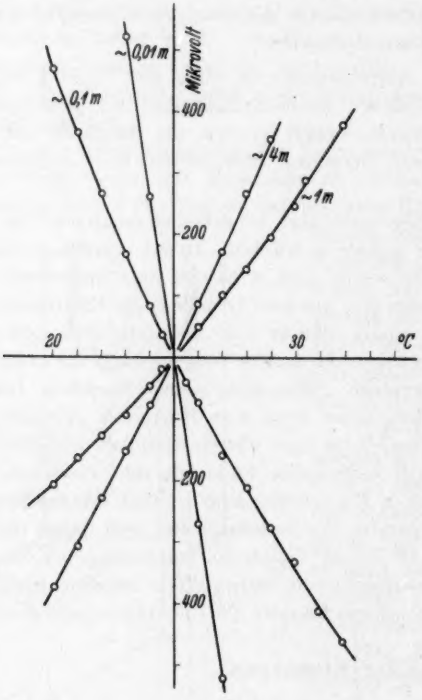


Fig. 3.

Es ist augenscheinlich, daß die thermoelektrische Kraft keine lineare Funktion der Temperatur ist, ferner daß ihr Vorzeichen von der Konzentration abhängt. Die Auswertung der Temperaturkoeffizienten aus den Kurven geschah auf graphischem Wege. Wenn der Temperaturkoeffizient als Funktion des Logarithmus der Konzentration dargestellt wird, bekommt man eine Kurve, deren Anfangsteil gerade ist und die die Abszissenachse bei ungefähr 0·5 mol. Konzentration schneidet.

Bezüglich der Genauigkeit der Ergebnisse sei bemerkt, daß der maximale Fehler der Einzelbeobachtungen etwa 3 bis 4 μV beträgt, der mittlere Fehler der einzelnen EMK nicht mehr als 1 bis 2 μV ausmacht; der wahrscheinliche Fehler der graphisch ermittelten Temperaturkoeffizienten übersteigt also nicht 1 μV.

Diskussion.

Auf der rechten Seite der Gleichung (6), die den Zusammenhang zwischen dem Temperaturkoeffizienten der thermoelektrischen Salzsäurekette und dem Ionenaktivitätskoeffizienten der Salzsäure angibt, ist nur das erste Glied bekannt, die darauf folgenden sind mangels der entsprechenden thermodynamischen Daten heute wohl noch unberechenbar. Doch kann man auf Grund dieser Gleichung bei Anwendung von gewissen thermodynamischen Betrachtungen und Meßergebnissen auf die Größe der Ionenaktivitäten schließen.

Wenn unsere experimentellen Daten als Funktion von $\log m$ aufgetragen werden, erhält man eine Kurve, deren Anfang gerade ist, mit einer Neigung von 186 μV. Da der Wert des ersten Gliedes in der Gleichung (6) 194 μV ist, muß die Differenz von den anderen Gliedern herrühren. Differenzieren wir die Gleichung (4) aber nicht nach $\log m$, sondern nach $\log a$, nach dem Logarithmus der mittleren Aktivität, d. h. zeichnen wir den Temperaturkoeffizienten nach $\log a$, so erhalten wir eine ähnliche Kurve, deren linearer Teil (bis 0·2 mol.) genau die theoretische Neigung 194 μV hat.

Aus diesem Ergebnis kann man darauf schließen, daß bis 0·2 mol. die höheren Glieder bis auf das erste der Gleichung (6) verschwinden. Diese Behauptung ist um so mehr begründet, als auf ganz anderem Wege dasselbe Ergebnis erhalten wurde[1]). Eine eventuelle Kompensation der Glieder so verschiedener Art, mit gleichem Resultat, ist so gut wie ausgeschlossen. Es ist jetzt die Frage, welche Ursache die Abweichung der Kurve von der Geraden mit der Neigung von 194 μV bei höheren Konzentrationen hat. Diese Abweichung kann von den Gliedern II und III der Gleichung (6) gemeinsam, oder von IV, oder von allen drei verursacht werden, d. h. diese Abweichung kann davon herrühren, daß der Ionenaktivitätskoeffizient mit dem mittleren Aktivitätskoeffizienten nicht mehr übereinstimmt und auch die dem Temperaturkoeffizienten des Aktivitätskoeffizienten entsprechende Verdünnungswärme nicht mehr Null ist, und ferner daß die Konzentrationsabhängigkeit der Überführungswärmen, die das thermoelektrische Diffusionspotential bestimmen, nicht mehr vernachlässigt werden kann. Der Einfluß dieser verschiedenen Glieder kann experimentell geprüft werden. Am zweckmäßigsten verfährt man so, daß man die Temperaturkoeffizienten der nichtisothermen Galvanokette in Calorien umrechnet, damit diese mit calorimetrisch gewonnenen Peltierwärmen verglichen werden können. Lange und Hesse[2]) haben über elektrolytische Peltierwärmen sehr exakte Messungen mitgeteilt, welche hier zum Vergleich angeführt sind. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Zwischen dem Temperaturkoeffizienten der EMK einer Elektrode *Ag|AgCl, HCl* und der zugehörigen elektrolytischen Peltierwärme (π)

---

[1]) Z. Szabó, Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 22. [2]) E. Lange und Th. Hesse, Z. Elektrochem. **38** (1932) 428; **39** (1933) 374.

Tabelle 2.

Konzentration mol.	Temperaturkoeffizient tg α (Szabó) μV/Grad	Peltier-Wärme F. T. tg α kcal	Peltier-Wärme calorimetrisch (Lange u. Hesse) kcal
0·0094	305	2·09	2·03 ± 0·02
0·01439	270	1·955	
0·0188	248	1·71	1·84 ± 0·01
0·05	170	1·165	1·23 ± 0·01
0·10	115	0·800	0·91 ± 0·01
0·1622	77	0·530	
1·271	− 46	− 0·420	
3·8205	− 80	− 0·54	

besteht unter Einbeziehung der entsprechenden Überführungswärmen folgender Zusammenhang:

$$\Pi = \mathfrak{F} \cdot T \cdot \frac{d\Delta\varphi}{dT} + L_\theta - \mathfrak{n}_k L_k + \mathfrak{n}_a L_a. \tag{7}$$

L_θ ist die Überführungswärme der Elektronen, L_k und L_a sind dieselbe für das Kation bzw. Anion, $\mathfrak{n}_k$ und $\mathfrak{n}_a$ die Überführungszahlen derselben. Da

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_0 + \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln a \tag{8}$$

wird

$$\Pi = \mathfrak{F} \cdot T \cdot \frac{d\Delta\varphi_0}{dT} + RT \ln a + RT^2 \frac{d \ln a}{dT} + L_\theta - \mathfrak{n}_k L_k + \mathfrak{n}_a L_a. \tag{9}$$

Die Konzentrationsabhängigkeit wird durch Differenzieren nach $\log m$ erhalten:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\Pi}{d \log m} = RT \cdot 2{\cdot}303 + RT \cdot 2{\cdot}303 \frac{d \log f}{d \log m} + RT^2 \cdot 2{\cdot}303 \frac{d^2 \log a}{dT\, d \log m} \\ + \frac{d}{d \log m}(- \mathfrak{n}_k L_k + \mathfrak{n}_a L_a). \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Bei idealverdünnten Lösungen und im Falle einer Elektrode erster Art bleiben nur die Glieder:

$$RT \cdot 2{\cdot}303 + \frac{d}{d \log m}(- \mathfrak{n}_k L_k + \mathfrak{n} L_a) \tag{11}$$

übrig. Wenn die Konzentrationsabhängigkeit der Überführungswärmen außer acht gelassen wird, ergibt sich in erster Näherung die Konzentrationsabhängigkeit der Peltierwärmen zu 1·36 kcal.

Unsere experimentellen Daten für π ergeben, als Funktion von $\log m$ graphisch dargestellt, bis 0·2 m eine Gerade mit der Neigung 1·28 kcal, als Funktion von $\log a$ aber eine Gerade mit der Neigung 1·36 kcal.

Lenken wir unsere Aufmerksamkeit zuerst auf die Konzentrationsabhängigkeit der Überführungswärmen.

Diesbezüglich stehen in den Arbeiten von LANGE und HESSE sehr wertvolle Daten zur Verfügung. Sie haben die Peltierwärme an Silber-Silbernitratelektroden bei Anwesenheit verschiedener Mengen von Kaliumnitrat gemessen.

Dabei bleibt die totale ionale Konzentration auch bei verschiedenen Silberkonzentrationen konstant. Deshalb können wir annehmen, daß auch der Aktivitätskoeffizient des Silberions weitgehend konstant bleibt. Sind Überführungswärmen konzentrationsunabhängig, dann müssen die Peltierwärmen als Funktion des Logarithmus der Silberkonzentration auf eine Gerade mit einer Neigung von 1·36 kcal fallen.

Diese theoretische Folgerung wurde experimentell weitgehend bestätigt. Bei den Kaliumnitratkonzentrationen 0·1 und 1·0 mol. liegen die experimentellen Daten auf einer Geraden von der Neigung 1·36 kcal. Die Gerade für 1·0 mol. Kaliumnitrat liegt um 300 cal höher als die für 0·1 mol. Kaliumnitrat. Aber auch diese Verschiebung rührt nicht von den Überführungswärmen her. Sie ist auf Grund der Änderung der Silberionenaktivität mit der Kaliumnitratkonzentration zu erklären. Es wird nämlich aus Gleichung (9) im Falle der 0·1 und 1·0 mol. Kaliumnitratkonzentration und bei derselben Silberkonzentration

$$\Pi_{0\cdot1} - \Pi_{1\cdot0} = RT \ln \frac{f_{0\cdot1}}{f_{1\cdot0}} + RT^2 \frac{d \ln f_{0\cdot1}/f_{1\cdot0}}{dT}. \qquad (12)$$

Setzt man in der Gleichung (12) für $d \ln f_{0\cdot1}/f_{1\cdot0}/dT$ die entsprechenden Verdünnungswärmen ein, so bekommt man -300 cal, also ein mit dem experimentellen Wert übereinstimmendes Ergebnis. Diese Übereinstimmung ist um so beachtenswerter, als sie sich auf von Überführungswärmen unabhängige Daten gründet. Diese Betrachtungen sprechen daher für die weitgehende Konzentrationsabhängigkeit der Überführungswärmen.

Wenn aber die Überführungswärmen konzentrationsunabhängig sind, wenigstens innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler, so sind die thermoelektrischen Diffusionspotentiale in verschieden konzentrierten Lösungen in erster Näherung gleich, d. h. die Differenz dieser Potentiale in Gleichung (5) fällt weg.

Bei diesen Betrachtungen konnten wir unsere Aufmerksamkeit nur auf die Konzentrationsabhängigkeit der Überführungswärmen richten und den Temperaturkoeffizienten von Aktivitätskoeffizienten

in diesem Falle ganz außer acht lassen, da bei dem betrachteten Versuch der Ionenaktivitätskoeffizient wegen der konstanten totalen ionalen Konzentration konstant anzunehmen ist. So fällt das Glied II heraus [Gleichung (10)], es fällt aber auch das Glied III heraus, weil bei den angewendeten Silberkonzentrationen die Verdünnungswärmen vernachlässigbar klein sind.

Leider ist es heute noch unmöglich, die Verdünnungswärmen der Ionen bei höheren Konzentrationen in Rechnung zu ziehen. Die Verdünnungswärme der Verbindung ist wohl bekannt, nicht aber die der Ionen, deren Summe die erstere ergibt. Bei mäßigen Konzentrationen ist der Einfluß der Verdünnungswärme auf den Aktivitätskoeffizienten noch gering, erst über 1 Mol verursacht sie eine stärkere Abweichung. In erster Näherung können wir so rechnen, daß wir diese Verdünnungswärme außer acht lassen. So geht in das Ergebnis allerdings ein Fehler ein, der besonders bei höheren Konzentrationen beträchtlich sein kann. Aus dem Vergleich der aus der Gefrierpunktserniedrigung gewonnenen Zahlen mit den Aktivitätskoeffizienten, bei denen die Verdünnungswärmen in Betracht gezogen wurden, können wir schließen, daß unsere, ohne Berücksichtigung der Verdünnungswärmen von Ionen gewonnenen Werte die Größenordnung der Ionenaktivitäten auch bei höheren Konzentrationen richtig angeben und unterhalb 1 Mol sogar eine sehr gute Näherung bieten.

Tabelle 3.

Konzentration mol.	f_{H^+}	γ	f_{CV}
0·01	0·9086	0·9086	0·9086
0·02	0·8722	0·8722	0·8722
0·05	0·8269	0·8269	0·8269
0·1	0·797	0·7943	0·791
0·2	0·777	0·7621	0·748
0·5	0·946	0·7560	0·604
1·0	1·42	0·8116	0·467
2·0	3·23	1·011	0·316
4·0	17·3	1·803	0·188

Eine theoretische Bestätigung können die Richtlinien unserer Betrachtungen gewinnen durch den Vergleich der mit Hilfe dieser Ionenaktivitätskoeffizienten berechneten Diffusionspotentiale mit den aus einer erweiterten Form der Gleichung von Hermans[1]) berechneten Werten.

[1]) J. J. Hermans, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 55.

HERMANS hat bei Berechnung des Diffusionspotentials auch die interionischen Kräfte berücksichtigt; er erhält die folgende Gleichung:

$$\left.\begin{aligned}\varepsilon = \text{const} - \frac{l_1/|z_1| - l_2/|z_2|}{l_2 + l_2}\,\frac{kT}{e}\\ \left\{\log c - \frac{l_1|z_1| - l_2|z_2|}{l_1/|z_1| - l_2/|z_2|}\,\frac{e^2\varkappa}{2\,DkT} + \frac{|z_1| + |z_2|}{l_1 + l_2}\,\frac{15{\cdot}3\cdot 10^{-8}}{3\pi\eta}\,\varkappa\right\}.\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Sie liefert im Falle der Salzsäure das Grenzgesetz:

$$\varepsilon = \text{const} - 37{\cdot}92\left\{{}^{10}\log c - 0{\cdot}383\sqrt{c}\right\}. \quad (14)$$

Mit dem Gültigkeitsbereich dieser Gleichung habe ich mich schon an anderer Stelle beschäftigt[1]). Es wurde festgestellt, daß die Gleichung, wie es nach der DEBYE-HÜCKELschen Theorie zu erwarten war, nur bis zur Konzentration 0·02 mol. anwendbar ist. Die Ursache dieser beschränkten Anwendungsmöglichkeit besteht darin, daß die DEBYE-HÜCKELschen Beziehungen bei der Berechnung von HERMANS für Salzsäure nur in erster Näherung in Betracht gezogen werden.

Man kann eine bessere Übereinstimmung erwarten, wenn statt $\varkappa$ in zweiter Näherung $\varkappa/(1+a\varkappa)$ geschrieben wird. Dann wird der Aktivitätskoeffizient:

$$-\log f = \frac{e^2}{2\,DkT}\,\frac{\varkappa}{1+a\varkappa} = 0{\cdot}504\cdot\sqrt{c}\,\frac{1}{1+1{\cdot}109\sqrt{c}}, \quad (15)$$

wenn der Ionendurchmesser zu $a = 3{\cdot}38$ genommen wird.

Ein dritte Näherung besteht darin, daß statt mit Gleichung (15) mit der HÜCKELschen Aktivitätskoeffizientengleichung gerechnet wird. Dann gibt es auch ein mit der Konzentration linear veränderliches Glied.

Natürlich kann man auch diese Näherung nicht als exakt ansehen, besonders bei großen Konzentrationen. Im allgemeinen reicht die Gültigkeit dieser erweiterten Gleichung von HERMANS auch nicht weiter als die der Aktivitätskoeffizientengleichung. Da bei der Ableitung der allgemeinen Gleichung von HERMANS auch ein der inneren Reibung proportionales Glied eine Rolle spielt, sind die Verhältnisse bei größeren Konzentrationen so verwickelt, daß es heute noch keinen Sinn hat, die Ergebnisse der Theorie von GRONVALL, LA MER und SANDVED als vierte Näherung in Betracht zu ziehen. Die Gleichungen der zweiten bzw. der dritten Näherung sind die folgenden:

$$\text{II.}\quad \varepsilon = \text{const} - 37{\cdot}92\left\{{}^{10}\log c - \frac{0{\cdot}382\sqrt{c}}{1+1{\cdot}109\sqrt{c}}\right\}. \quad (16)$$

$$\text{III.}\quad \varepsilon = \text{const} - 37{\cdot}92\left\{{}^{10}\log c - \frac{0{\cdot}383\sqrt{c}}{1+1{\cdot}109\sqrt{c}} + 0{\cdot}162\,c\right\}. \quad (17)$$

[1]) Z. SZABÓ, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 125.

Die Ergebnisse der Berechnungen in verschiedenen Näherungen bzw. nach dem linearen Gesetz[1]) sowie die experimentellen Befunde sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 4.

Konzentration mol.	Erste Näherung Hermans mV	Zweite Näherung Szabó mV	Dritte Näherung Szabó mV	Lineares Gesetz Szabó mV	Experimentell gefundene Thermokette mV
1·00	62·77	70·26	76·34	—	95·7
0·50	55·61	59·98	62·99	—	72·3
0·20	44·28	46·31	47·48	47·86	47·7
0·10	34·79	35·83	36·38	36·79	36·8
0·05	24·71	25·20	25·45	25·72	
0·02	10·81	10·96	11·02	11·08	
0·01		Bezugskonzentration			
0·005	−10·99	−11·05	−11·08	−11·08	
0·002	−25·71	−25·82	−25·87	−25·72	
0·001	−36·93	−37·05	−37·10	−36·79	

Daraus kann man sehen, daß die dritte Näherung mit dem linearen Gesetz und mit den experimentellen Daten bis 0·2 Mol gut übereinstimmt. Da die Gültigkeit der Hückelschen Gleichung höchstens ebenso weit reicht, ist eine bessere Übereinstimmung bei höheren Konzentrationen nicht zu erwarten. Da aber die Zunahme des Diffusionspotentials bei höheren Konzentrationen auch im Sinne der theoretischen Gleichung stärker als bei niedrigeren Konzentrationen ist, genau wie bei dem experimentellen Befunde, können wir schließen, daß die obigen Ionenaktivitätskoeffizienten auch bei höheren Konzentrationen die Abweichung der Ionenaktivitätskoeffizienten voneinander in ihrem richtigen Sinne angeben.

Die Versuche wurden mit Unterstützung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften und des Rockefeller-Fonds ausgeführt. Für die gewährte Hilfe sei auch hier wärmstens gedankt. Herrn Privatdozent St. v. Náray-Szabó spreche ich gleichfalls für sein Interesse an dieser Arbeit meinen Dank aus.

[1]) Z. Szabó, Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 22.

Szeged (Ungarn), Theoretisch-physikalisches Institut der Universität.

Die Reaktion von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen mit Lösungen.

Von

P. Harteck und **K. Stewart.**

(Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Hamburg.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 1. 11. 37.)

Es wird quantitativ reproduzierbar die Einwirkung von *H*- und *O*-Atomen auf wässerige, alkalische und saure Lösungen untersucht. Die Versuche ergeben, daß die Atome etwa in den obersten 10^{-5} cm mit den gelösten Stoffen reagieren und daß die Aktivierungswärme vieler Atomreaktionen mit gelösten Stoffen sehr gering ist.

I. Einleitung.

In einer Arbeit von E. Roeder und dem einen von uns[1]) wurde die Methode zur Darstellung von Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen bei Drucken bis 20 mm *Hg* mit Hilfe von Neon als Trägergas ausgearbeitet und es wurden qualitativ auch einige Atomreaktionen mit Lösungen untersucht. Das Prinzipielle an diesem Verfahren besteht darin, daß man atomhaltige Gase bis 20 mm Druck durch Glimmentladung erzeugen kann, wenn man in der Hauptsache ein Edelgas als Trägergas verwendet und diesem etwa 1 mm H_2 oder O_2 oder N_2 zusetzt. Mit einer Kreislaufpumpe läßt man das Gas zirkulieren und bestimmt aus der Strom-Spannungskurve am Entladebogen bei bekanntem Volumen der Apparatur den Verbrauch an O_2 bzw. H_2.

Die vorliegende Untersuchung setzte sich zum Ziel, einen Einblick in alle Zwischenvorgänge bis zur chemischen Reaktion der Atome in der Lösung zu erhalten. Dabei interessierte uns nicht so sehr der Reaktionsmechanismus der einzelnen Atomreaktionen, sondern wir trachteten festzustellen, ob die Atome nur an der Flüssigkeitsoberfläche oder in der Flüssigkeit reagieren. Ferner sollten durch Bestimmung der Temperaturabhängigkeit die Aktivierungswärmen der Reaktionen von Atomen mit gelösten Stoffen bestimmt werden. Aus diesen Messungen konnten wir dann noch die Löslichkeit der Atome und deren Lösungswärme einigermaßen abschätzen, was für alle chemischen Reaktionen in Lösung, an denen Atome beteiligt sind, von Bedeutung ist.

[1]) Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 389.

II. Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung war prinzipiell dieselbe, wie sie in der obigen Arbeit beschrieben ist (Fig. 1, loc. cit.). Da wir für unsere Zwecke quantitativ reproduzierbare Versuche brauchten, so mußten die Versuchsbedingungen leicht kontrollierbar sein. Wie wir schon aus der oben angegebenen Arbeit wissen, sind im Entladerohr die Moleküle praktisch vollständig in Atome gespalten. In der Zeit von einigen hundertstel Sekunden, die sie benötigen, um in das Reaktionsgefäß zu gelangen, rekombinieren sie jedoch wieder zum größeren Teil. Die Atomkonzentration, welche für die Reaktion zur Verfügung steht, ist daher stark von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig, und es mußte daher die Strömungsgeschwindigkeit genau kontrolliert werden. Zu diesem Zweck wurde ein sehr empfindlicher Strömungsmesser in den Kreislauf eingebaut und die Heizung der Kreislaufpumpe so einreguliert, daß die Strömungsgeschwindigkeit während eines Versuches auf 1% und von einem Versuch zum anderen auf etwa 2·5% konstant war. Sie ist in den Tabellen für die einzelnen Versuche mit angegeben. Eine weitere Verbesserung war eine Ausfrieranordnung mit mehreren Kühlstufen, um das *Hg* trotz der großen Strömungsgeschwindigkeit bis zu 500 cm^3/sec ausfrieren zu können. Bei den Versuchen gluckerte der schnelle Gasstrom durch die Flüssigkeit, und dabei wird immer ein Verdampfen des Lösungsmittels bewirkt, welches natürlich trotz konstanten Kältebades eine unkontrollierbare Temperaturerniedrigung des Lösungsmittels ergibt. Dies stört quantitative Versuche, und um diese Fehlerquelle möglichst gering zu gestalten, wurde entweder mit sehr konzentrierten wässerigen Lösungen oder mit einem Lösungsmittel von geringem Dampfdruck gearbeitet. Als solche eigneten sich mehrfach normale *NaOH* oder H_2SO_4. Dies hat den weiteren Vorteil, daß der Schmelzpunkt des Lösungsmittels erniedrigt wird, und es war möglich, bei Temperaturen bis $-30°$ zu arbeiten. Bei den Versuchen, bei denen konzentrierte Schwefelsäure als Lösungsmittel verwendet wurde, konnte auch noch bei $+80°$ C gearbeitet werden.

III. Versuchsergebnisse.

a) Versuche mit *O*-Atomen.

Kaliumjodid in wässeriger Lösung reagiert sehr leicht mit Sauerstoffatomen und gibt Kaliumjodat und freies Jod als Reaktionsprodukte. Die zu Beginn neutrale Lösung wurde durch die Reaktion leicht alkalisch.

Tabelle 1, Reihe 2 und 4, zeigt die Abhängigkeit der Atomkonzentration im Reaktionsgefäß von Neondruck. Je höher der Neondruck ist — bei etwa gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit —, desto geringer werden die Atomkonzentrationen gefunden. Dabei nehmen die Atomkonzentrationen, welche nach der Calorimetermethode gemessen werden, mit steigendem Neondruck langsamer ab als die Atomkonzentrationen, welche sich aus dem chemischen Umsatz errechnen.

Tabelle 1.

1. P_{Ne} (mm)	7·3	8·8	11·8	14·8
2. Partialdruck der O-Atome (mm), calorimetrisch bestimmt	0·12	0·11	0·088	0·076
3. $-\frac{d[O_2]}{dt} 10^6$ (Mole/min)	27·0	21·2	12·4	9·3
4. Partialdruck der O-Atome (mm), errechnet aus Reaktionsgeschwindigkeit (Reihe 3)	0·062	0·052	0·035	0·029
5. $\frac{O\text{-Atome cal. bestimmt}}{O\text{-Atome errechnet}}$	1·9	2·1	2·5	2·6
6. Strömungsgeschwindigkeit (cm³/sec)	245	230	200	180

Der Sauerstoffdruck betrug zu Beginn jedes Versuches 0·90 mm. Temperatur 0° C KJ-Lösung 1·9 norm. Volumen der Apparatur 2800 cm³.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der KJ-Lösung ist aus Tabelle 2 zu entnehmen. Bei KJ konnte bis zu niedrigen Konzentrationen heruntergegangen werden, da die Reaktion schnell abläuft. Man sieht ferner, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im Konzentrationsintervall zwischen 1·3 und 3·6 norm. KJ konstant ist. Allerdings wird (vgl. auch die Diskussion) die weitgehende Konstanz durch zwei geringe sich entgegenwirkende Effekte vorgetäuscht:

1. steigende Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Konzentration von KJ einerseits und

2. abnehmender Löslichkeit der Atome andererseits bei steigender KJ-Konzentration.

Diese einzelnen Effekte dürften, wie wir aus anderen Messungen wissen (vgl. Tabelle 3a und 3b), etwa 20% betragen.

Die in Tabelle 2 angegebenen Versuchsergebnisse ließen sich wiederholt reproduzieren. Wie in Tabelle 1 wurden die aus calorimetrischen Messungen errechneten Atomkonzentrationen (Tabelle 2,

Tabelle 2.

1. KJ-Konzentration, Norm.	3·80	2·66	1·90	1·33	0·95	0·75	0·27
2. Partialdruck der O-Atome (mm), calorimetrisch bestimmt	0·12	0·12	0·12	0·12	0·12	0·12	0·12
3. $-\frac{d[O_2]}{dt}10^6$ (Mole/min) .	27·0	28·4	27·1	27·0	23·2	18·5	15·7
4. Partialdruck der O-Atome (mm), errechnet aus Reaktionsgeschw. (Reihe 3) . .	0·065	0·067	0·062	0·061	0·055	0·048	0·045
5. $\frac{O\text{-Atome cal. bestimmt}}{O\text{-Atome errechnet}}$ . .	1·85	1·79	1·94	1·97	2·18	2·50	2·67

Der Sauerstoffdruck betrug zu Beginn jedes Versuches zwischen 0·88 bis 0·96 mm. Der Neondruck 7·4 mm. Strömungsgeschwindigkeit 245 cm³/sec. Temperatur 0° C. Volumen der Apparatur 2800 cm³.

Reihe 2) mit dem aus dem Sauerstoffverbrauch errechneten (Reihe 4) verglichen (Reihe 5). Es zeigte sich, daß auch hier die aus calorimetrischen Daten errechneten O-Atomkonzentrationen bedeutend größer sind als die aus dem chemischen Umsatz gefundenen.

Dies ist weiter nicht verwunderlich, da von den calorimetrischen Messungen auch die Atome erfaßt werden, welche im Reaktionsgefäß an der Glaswand oder auch an der Oberfläche des Zuleitungsrohres rekombinieren. Immerhin ist es beachtlich, daß etwa die Hälfte der in das Reaktionsgefäß geleiteten Atome zur Reaktion gebracht werden kann.

In Tabelle 3a und 3b wird gezeigt, daß der Verbrauch von O-Atomen in einer KJ-Lösung mit steigender Konzentration von zugesetzter Schwefelsäure und Natronlauge abnimmt. Aus den Landolt-Börnstein-Tabellen ist zu entnehmen, daß die Löslichkeit von Sauerstoff oder Stickstoff in wässerigen Lösungen etwa in demselben

Tabelle 3a.

1. Schwefelsäure-Konzentration, Norm. . . .	4·9	2·9	0·1	0·0
2. $-\frac{d[O_2]}{dt}10^6$ (Mole/min).	18·6	24·8	27·0	27·0

Tabelle 3b.

1. Natronlauge-Konzentration, Norm.	2·5	1·4	0·1	0·0
2. $-\frac{d[O_2]}{dt}10^6$ (Mole/min).	20·1	24·8	27·0	27·0

Der Sauerstoffdruck betrug zu Beginn jedes Versuches 0·90 bis 0·94 mm. KJ-Lösung 1·9 norm. Temperatur 0° C. Volumen der Apparatur 2800 cm³.

Maß durch Zusatz von H_2SO_4 oder $NaOH$ erniedrigt wird, wie die Reaktionsgeschwindigkeit der Einwirkung von O-Atomen auf die KJ-Jösung abnimmt. Dies zeigt, daß die Reaktion in Lösung mit der Löslichkeit der Atome im Lösungsmittel zusammenhängt.

b) Versuche mit H-Atomen.

Da eine Natriumthiosulfatlösung sehr leicht mit H-Atomen reagiert, wurde eine Anzahl von Versuchen unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Es wurde die Abhängigkeit des H_2-Verbrauchs von der Konzentration der Natriumthiosulfatlösung (Tabelle 4a und 4b) und vom Laugenzusatz untersucht. Wie bei den Versuchen mit O-Atomen wurde auch die H-Atomkonzentration für die verschiedenen Drucke und Strömungsgeschwindigkeiten calorimetrisch bestimmt. Es wurde ferner auch aus dem chemischen Umsatz die H-Atomkonzentration ermittelt und wie bei den O-Atomen das Verhältnis zu der calorimetrisch bestimmten H-Atomkonzentration gebildet. Als Reaktionsprodukte bei der Reaktion mit $Na_2S_2O_3$ entstehen: H_2S, Sulfit und eine Reihe von Polythionsäuren, die nicht genauer untersucht wurden, denn für uns war der Verbrauch von H-Atomen von hauptsächlichem Interesse. Aus neutraler Lösung entwich Schwefelwasserstoff, sobald die Einwirkung von H-Atomen auf die Lösung begann. Aber auch bei den Versuchen, bei denen die H-Atome auf eine alkalische $Na_2S_2O_3$-Lösung mit $^1/_2$ norm. $NaOH$ einwirkten, entwich aus der Lösung H_2S. Wir werden darauf bei der Diskussion der Versuchsergebnisse noch näher eingehen, denn dies zeigt, daß die H-Atome in sehr geringer Schichttiefe abreagieren und H_2S bilden. Da nach Boehm und Bonhoeffer[1]) H-Atome sehr schnell mit H_2S reagieren, so wurden auch im vorliegenden Falle H-Atome durch diese Reaktion mit H_2S in der Gasphase verbraucht, und es wurde daher eine kleinere Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet als bei den Versuchen, bei denen mit 2- oder 5 norm. $NaOH$ gearbeitet wurde und wo kein H_2S aus der Lösung entwich.

Auch das mit H-Atomen schnell reagierende Kaliumbichromat erwies sich für quantitative Untersuchungen als geeignet. Es wurde die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der $K_2Cr_2O_7$-Konzentration bei weitgehend konstanter Strömungsgeschwindigkeit bestimmt. Dieselben Versuche wurden bei 0° C und 20° C ausgeführt

[1]) Boehm und Bonhoeffer, Z. physik. Chem. **113** (1924) 199.

Tabelle 4a.

1. $P_{N\ell}$ (mm)	6·78	5·77	6·30	6·00
2. $Na_2S_2O_3$-Konzentration, Norm.	1·0	0·8	0·6	0·2
3. $NaOH$-Konzentration, Norm.	0·5	0·5	0·5	0·5
4. Partialdruck der H-Atome (mm), calorimetrisch bestimmt	0·146	0·155	0·155	0·153
5. $-\frac{d[H_2]}{dt}10^6$ (Mole/min)	36·6	52·0	57·7	79·1
6. Partialdruck der H-Atome (mm), errechnet aus Reaktionsgeschwindigkeit (Reihe 5)	0·045	0·064	0·071	0·098
7. $\frac{H\text{-Atome cal. bestimmt}}{H\text{-Atome errechnet}}$	3·2	2·4	2·2	1·6
8. Strömungsgeschwindigkeit (cm³/sec)	460	460	460	460

Tabelle 4b.

1. $P_{N\ell}$ (mm)	7·60	6·45	5·61	6·76	6·15	6·85	5·38
2. $Na_2S_2O_3$-Konzentration, Norm.	1·15	0·80	0·60	0·40	0·23	0·10	0·11
3. $NaOH$-Konzentration, Norm.	2·0	2·0	2·0	2·0	2·0	2·0	5·0
4. Partialdruck der H-Atome (mm), calorimetrisch bestimmt	0·194	0·193	0·149	0·189	0·180	0·152	0·200
5. $-\frac{d[H_2]}{dt}10^6$ (Mole/min)	92·0	71·6	44·0	40·0	52·5	40·1	26·6
6. Partialdruck der H-Atome (mm), errechnet aus Reaktionsgeschw. (Reihe 5)	0·099	0·078	0·058	0·076	0·060	0·050	0·028
7. $\frac{H\text{-Atome cal. bestimmt}}{H\text{-Atome errechnet}}$	2·0	2·5	2·6	2·5	3·0	3·0	7·1
8. Strömungsgeschwindigkeit (cm³/sec)	530	520	490	500	510	460	530

Der Wasserstoffdruck betrug zu Beginn jedes Versuches zwischen 0·8 bis 0·9 mm. Temperatur 0° C. Volumen der Apparatur 2800 cm³.

(Tabelle 5a und 5b). Es wurden auch noch Versuche bei höheren Temperaturen (30° C bis 80° C) gemacht, die sich jedoch nicht reproduzieren ließen, so daß aus ihnen keine quantitativen Schlüsse gezogen werden können. Diese Ergebnisse werden daher nicht mitgeteilt. In Reihe 2, 4 und 5 werden wieder die entsprechenden Werte für die H-Atomkonzentrationen und deren Verhältnis angegeben. Die Werte für die Reihe 3, Tabelle 5a und 5b, wurden so bestimmt, daß die Zeit gemessen wurde, welche nötig war, damit

Tabelle 5a.

1. $K_2Cr_2O_7$-Konzentration, Norm. . . .	0·532	0·390	0·370	0·190	0·175	0·109	0·074	0·064	0·062
2. Partialdruck der H-Atome (mm), calorimetrisch bestimmt	0·185	0·220	0·215	0·216	0·212	0·202	0·202	0·194	0·200
3. $-\frac{d[H_2]}{dt}10^6$ (Mole/min)	132	91·2	70·5	42·4	31·3	30·3	24·4	14·1	13·7
4. Partialdruck der H-Atome (mm), errechnet aus Reaktionsgeschwindigkeit (Reihe 3)	0·147	0·098	0·075	0·044	0·034	0·034	0·027	0·016	0·015
5. $\frac{H\text{-Atome cal. bestimmt}}{H\text{-Atome errechnet}}$	1·26	2·25	2·86	4·90	6·25	5·95	7·50	12·1	13·4
6. Strömungsgeschwindigkeit (cm³/sec) .	510	550	550	550	550	530	530	530	530

Der Wasserstoffdruck betrug zu Beginn jedes Versuches 0·8 bis 0·9 mm. Temperatur 0° C. Neondruck 4·46 mm.
Volumen der Apparatur 2900 cm³.

Tabelle 5b.

1. $K_2Cr_2O_7$-Konzentration, Norm. . . .	0·532	0·352	0·334	0·230	0·210	0·094	0·078	0·047	0·039
2. Partialdruck der H-Atome (mm), calorimetrisch bestimmt	0·185	0·216	0·212	0·220	0·215	0·200	0·196	0·196	0·194
3. $-\frac{d[H_2]}{dt}10^6$ (Mole/min)	161	71·6	64·1	130	109	63·6	30·9	20·4	13·2
4. Partialdruck der H-Atome (mm), errechnet aus Reaktionsgeschwindigkeit (Reihe 3)	0·179	0·074	0·058	0·135	0·114	0·069	0·033	0·022	0·014
5. $\frac{H\text{-Atome cal. bestimmt}}{H\text{-Atome errechnet}}$	1·03	2·92	3·66	1·63	1·89	2·90	5·95	8·90	13·8
6. Strömungsgeschwindigkeit (cm³/sec) .	510	550	550	550	550	530	530	530	530
7. Temperatur °C	17	18	18	24	24	37	34	30	30

Der Wasserstoffdruck betrug zu Beginn jedes Versuches 0·8 bis 0·9 mm. Neondruck 4·46 mm.
Volumen der Apparatur 2900 cm³.

die Hälfte des zugesetzten H_2 verbraucht wurde. Bei den Versuchen in Fig. 1 wurde so verfahren, daß immer von einer $K_2Cr_2O_7$-Lösung mit 0·466 Normalität Anfangskonzentration abwechselnd bei 0° und 22° C — in einer Versuchsreihe — die Geschwindigkeit des H_2-Verbrauches bestimmt wurde. Die Ordinate gibt den H_2-Verbrauch/Minute gemessen in 10^{-6} Molen. Unter diesen Arbeitsbedingungen lassen sich die Versuche sehr genau reproduzieren. Die Abszisse gibt die Normalität des $K_2Cr_2O_7$ an, wobei so gerechnet wurde, als ob nur 6- und 3wertiges Cr vorhanden wäre. Es sei erwähnt, daß es nicht möglich war, die Chromisalze mit H-Atomen weiter zu reduzieren, sondern die Reaktion blieb stehen, sobald alles $K_2Cr_2O_7$ in Cr^{3-} übergeführt war.

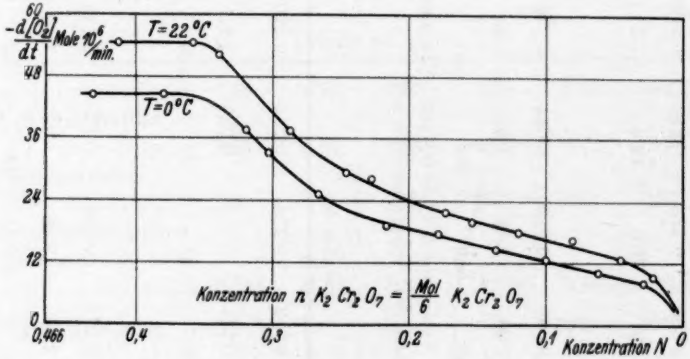


Fig. 1.

In Tabelle 6 ist die Einwirkung von H-Atomen auf Anilin und eine Reihe von substituierten Anilinabkömmlingen angegeben, welche als freie Base oder deren Na-Salz in konzentrierter H_2SO_4 0·2 mol. gelöst waren. Diese Stoffe reagieren bedeutend langsamer als die früher besprochenen. In Reihe 3, Tabelle 6, ist die Reaktionsgeschwindigkeit verglichen mit reinem Anilin angegeben. In Reihe 4 ist aus dem Temperaturkoeffizienten der Gesamtreaktion deren Aktivierungswärme berechnet. In Reihe 5 ist die Aktivierungswärme für die Reaktion des Atoms mit den einzelnen Molekülen angegeben (Näheres vgl. Diskussion). In Reihe 6 ist das Verhältnis von verbrauchtem H zu gefundenem NH_3 angegeben. Man sieht, daß bei Anilin und O-Aminobenzoesäure für je zwei verbrauchte H-Atome 1 Molekül NH_3 gefunden wird, während bei den übrigen Substituenten offenbar infolge anderer Reaktionen ein größerer H-Verbrauch auf-

tritt. Dies ist allerdings nicht so sehr verwunderlich, da die Reduktion dieser Stoffe schwerer erfolgt und daher Nebenreaktionen erleichtert werden.

Tabelle 6.

1. Substanz	Anilin	*o*-Aminobenzoesäure	*p*-Aminobenzoesäure	*m*-Aminophenol	*p*-Aminophenol
2. $-\frac{d[H_2]}{dt}10^6$ (Mole/min)	12·75	9·45	3·60	6·10	8·50
3. $\frac{\text{Reaktionsgeschw. bei } 22° \text{ C}}{\text{Reaktionsgeschw. f. Anilin bei } 22° \text{ C}}$	1	0·74	0·28	0·48	0·67
4. Temperatureffekt (kcal)	3·0	4·2	5·0	4·6	4·5
5. Aktivierungswärme (kcal) des Elementarprozesses	1·5	2·7	3·5	3·1	3·0
6. $\frac{H_2 \text{ verbraucht}}{NH_3 \text{ gefunden}}$	1·03	1·03	1·5	2·5	2·1

IV. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, ist es das Ziel dieser Arbeit, Näheres darüber zu erfahren, wie die Atome im Lösungsmittel mit gelösten Stoffen reagieren. Wir wollen bei der Diskussion der Versuchsergebnisse mit Fig. 1 beginnen. Man sieht, daß für Bichromatkonzentrationen größer als 0·3 mol. für 0° wie für 20° C der *H*-Verbrauch unabhängig von der Konzentration ist. Eine Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration besagt, daß alle Atome, welche auf die Oberfläche der Lösung auftreffen, auch reagieren. Der kleine beobachtete Temperaturkoeffizient muß daher seine Ursache außerhalb der Lösung haben. Dieser Effekt läßt sich leicht erklären, wenn man bedenkt, daß die Atomkonzentration stark von der Strömungsgeschwindigkeit und dem Gesamtdruck abhängt. Eine Temperaturänderung bewirkt eine Änderung der Gasdichte und erniedrigt die Strömungsdauer in das Reaktionsgefäß. Ferner steigt der Diffusionskoeffizient mit zunehmender Temperatur. Das ist insofern von Bedeutung, als nicht alle Atome, die in das Reaktionsgefäß gelangen, auch die Flüssigkeitsoberfläche erreichen. Daraus ergibt sich, daß mit steigender Temperatur die Atome mit größerer Ausbeute die Flüssigkeitsoberfläche erreichen, was einer scheinbaren zusätzlichen Aktivierungswärme von 1·5 kcal entspricht.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion von Atomen im Lösungsmittel selber wird durch zwei Nebeneffekte beeinflußt, die

berücksichtigt werden müssen, wenn man die Aktivierungswärme des Elementarprozesses bestimmen will.

1. Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit der Atome.

2. Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten der Atome und des gelösten Stoffes im Lösungsmittel.

Diese beiden Temperaturabhängigkeiten und drittens die durch die Aktivierungswärme des Elementarprozesses hervorgerufene ergeben zusammen die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in der Lösung, wenn man den Temperatureffekt (im vorliegenden Falle von etwa 20%), welcher (vgl. S. 191) in der Gasphase hervorgerufen wird, schon berücksichtigt hat. In Fig. 1 sieht man, daß die Effekte 1 bis 3 zusammen 0 betragen, da die Reaktionsgeschwindigkeit bei 0° innerhalb der Fehlergrenze konstant um etwa 20% geringer ist als die bei 22° C, wobei die 20% durch den Temperatureinfluß auf die Reaktion in der Gasphase bedingt sind.

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von *H*- oder *O*-Atomen in einem Lösungsmittel, mit dem sie nicht reagieren, ist nicht bekannt. Sie läßt sich natürlich nicht direkt bestimmen, da ja die Atome sehr schnell zu Molekülen rekombinieren. Sie werden deswegen so schnell rekombinieren, weil jeder Zusammenstoß zwischen zwei Atomen im Lösungsmittel ein Dreierstoß ist. Man kann jedoch den Wert für die Lösungswärme durch unsere Experimente sehr einengen und zeigen, daß er etwa $+1{\cdot}5$ kcal ± 1 kcal ist. Aus der in der Literatur bekannten Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit in Wasser für H_2, N_2, O_2 und die leichten Edelgase entnimmt man, daß die Lösungswärme sehr gering ist und mit zunehmendem Atom- bzw. Molgewicht der Stoffe zunimmt. Bei H_2 und *Ne* beträgt sie etwa $-1{\cdot}5$ kcal. Nun benehmen sich die *H*-Atome, wenn sie nicht chemisch reagieren, in mancher Hinsicht wie extrem leicht flüchtige Gase. So ist die SUTHERLANDsche Konstante sehr gering[1]), und außerdem kann man ja bekanntlich *H*-Atome durch ein sehr reines Rohr leiten, welches mit flüssiger Luft gekühlt ist, was für eine geringe Adsorption und dementsprechend geringe VAN DER WAALSsche Kräfte spricht. Wir wollen daher zunächst annehmen, daß die Lösungswärme von *H*-Atomen in wässerigen Lösungen und Wasser $-1{\cdot}5 \pm 1$ kcal beträgt. Mit steigender Temperatur lösen sich also die Atome etwas weniger. Den Diffusionskoeffizienten von in Wasser gelösten Gasen und deren

[1]) P. HARTECK, Z. physik. Chem. HABER-Band. **139** (1928) 98.

Temperaturkoeffizienten entnehmen wir der Arbeit von G. TAMMANN und V. JESSEN[1]), in der gezeigt wird, daß die Diffusionskoeffizienten weitgehend unabhängig von den individuellen Eigenschaften der einzelnen Gase sind, und daß deren Temperaturabhängigkeit einer scheinbaren zusätzlichen Aktivierungswärme von rund $2{\cdot}5 \pm 1$ kcal entspricht. Was nun die Aktivierungswärme des Elementarprozesses betrifft, so ist sie sicherlich sehr klein (in der Gegend von 0), da diese Reaktion zu den schnellsten gehört, die wir überhaupt beobachten konnten, denn schon bei mäßigen Konzentrationen reagieren alle Atome, welche auf die Flüssigkeit treffen. Man sieht, wenn man die Summe der drei Effekte $-1{\cdot}5 \pm 1 + 2{\cdot}5 \pm 1 + 0$ kcal nimmt, daß kein Temperatureffekt innerhalb der Fehlergrenze daraus resultiert in Übereinstimmung mit der Erfahrung, so daß sich die drei Größen gegenseitig stützen. Daß der Wert für die Lösungswärme von *H*-Atomen in wässerigen Lösungen so gering ist und auch für *O*-Atome nicht viel größer sein kann, ist insofern von Interesse, als dieser Wert bisher noch vollständig unbekannt war, und daher dementsprechend große Fehlergrenzen für Abschätzungen von Wärmetönungen für Reaktionen in Lösungen angesetzt werden mußten. Da die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von *H*- und *O*-Atomen sich so verhält wie die von leichtflüchtigen Gasen, so ist anzunehmen, daß die absolute Löslichkeit bzw. der Löslichkeitskoeffizient für *H*- bzw. *O*-Atome auch von derselben Größe ist, also rund $\alpha = 0{\cdot}03 \pm 0{\cdot}01$, wie der leichtflüchtiger Gase.

Ein anderer Punkt, dem wir unser Augenmerk zuwandten, war der, festzustellen, wo die Atome mit dem gelösten Stoff reagieren. Zunächst muß man prinzipiell mit der Möglichkeit rechnen, daß die Atome direkt auf der Oberfläche des Lösungsmittels reagieren, ohne in das Lösungsmittel einzudringen. Es läßt sich jedoch leicht überschlagen, daß die Konzentration der Atome an der Oberfläche sehr groß sein müßte, um die gefundene Reaktionsgeschwindigkeit zu erklären, und die Atome würden in viel stärkerem Maße an der Oberfläche rekombinieren und keine so große Reaktionsgeschwindigkeiten, wie gefunden, ergeben können. Ferner wäre eine hohe Atomkonzentration an der Oberfläche mit einer entsprechenden Adsorptionswärme und daher Temperaturabhängigkeit verbunden, was dem Experiment widerspricht. In tiefere Schichten (tiefer als $^1/_{100}$ mm) können die

[1]) G. TAMMANN und V. JESSEN, Z. anorg. allg. Chem. **179** (1929) 125.

Atome aus einer Reihe von Gründen in merklichen Konzentrationen nicht gelangen. Einerseits wäre die Diffusionszeit für die Atome zu groß, um die gefundene Reaktionsgeschwindigkeit zu ergeben, und andererseits würden die Atome schon vorher zu Molekülen rekombinieren oder mit den gelösten Stoffen abreagiert haben. Zahlenmäßige kinetische Überlegungen führen zu dem Ergebnis, daß die Atome in den obersten 10^{-4} cm abreagieren müssen, und daß das Hauptgewicht der Reaktionen in den obersten 10 bis 1000 Molekülschichten liegt. Nun verstehen wir auch den zunächst merkwürdigen Befund, daß aus alkalischer $Na_2S_2O_3$-Lösung H_2S entwich, insbesondere falls die $Na_2S_2O_3$-Konzentration groß und die Laugenkonzentration gering ist. In diesem Falle bilden sich in den oberen Schichten des Lösungsmittels H_2S-Moleküle, die, bevor sie mit der Lauge reagieren, das Lösungsmittel verlassen können. Bei höherer Laugenkonzentration ist das dann nicht mehr möglich.

Wir konnten nicht feststellen, ob bei JK oder $Na_2S_2O_3$ Ionen oder undissozierte Moleküle bevorzugt reagieren. Anscheinend ist der Unterschied bei großen Ionen zwischen Ion und Molekül nicht von Belang. Anders verhalten sich zwei- oder mehrfach ionisierte Metallionen, die bedeutend schwerer mit Atomen reagieren, da bei ihnen offenbar infolge der starken Hydratation die Reaktion gehemmt wird.

V. Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß die Wasserstoff- und Sauerstoffatome in die Lösungen eindringen und in den obersten tausend Molekülschichten mit leicht reagierenden Stoffen abreagieren.

2. Die Aktivierungswärme der Elementarprozesse bei der Einwirkung von H- und O-Atomen auf eine Reihe von gelösten Stoffen wird bestimmt. Sie ist bisweilen unmeßbar klein, also kleiner als 1 kcal und kann bis zu Aktivierungswärmen von etwa 5 kcal gemessen werden. Reaktionen mit größerer Aktivierungswärme laufen für die Messung zu langsam.

3. Die Lösungswärmen von H- und O-Atomen betragen $1{\cdot}5 \pm 1$ kcal, und der Löslichkeitskoeffizient ist sehr wahrscheinlich $\alpha_{20°\,C} = 0{\cdot}03 \pm 0{\cdot}01$.

4. Anilin und einige Anilinabkömmlinge werden hydriert, wobei beim Anilin pro 2 H-Atome 1 NH_3 gebildet wird. Die Aktivierungswärme der Reaktion beträgt 1·5 kcal.

Eine Erwiderung zur Bemerkung von A. Klemenc über die Arbeit „Aktiver Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bei Drucken bis 20 mm *Hg*“ [1]).

Von

P. Harteck und E. Roeder.

(Eingegangen am 3. 11. 37.)

Wir antworten erst heute auf die Ausführungen von Herrn Prof. Klemenc, da ohnedies in der vorangehenden Veröffentlichung einige von Herrn Klemenc angeschnittene Punkte eine gewisse Erläuterung erfahren.

Herr Klemenc hat seine Mitteilung in zwei Teile gegliedert. Im ersten kommt er auf seine eigenen Arbeiten zu sprechen, im zweiten hält er es für möglich, daß für unsere Atomreaktionen außer den von uns erwähnten Atomen auch noch angeregte H_2O-Moleküle verantwortlich gemacht werden können.

Zu Punkt 1: Wir sind uns natürlich dessen bewußt, daß man auch vor unserer Arbeit durch Entladung bei höheren Drucken Atome erzeugen konnte. Wir hielten es jedoch für methodisch neu, daß wir die Atome unter wohl definierten Verhältnissen, also mit genauen Angaben von Konzentration, Einwirkungsdauer, Temperatur usw. zur Reaktion bringen konnten.

Die von Herrn Klemenc durchgeführten Arbeiten haben sicher zu einer Reihe interessanter Ergebnisse geführt, aber wir sind auf diese Arbeiten nicht eingegangen, da sie zu denjenigen gehören, wo Entladeraum und Reaktionsraum nicht räumlich voneinander getrennt sind.

Im übrigen wird bei der Glimmlichtelektrolyse, wie sie Herr Klemenc beschreibt, der Wasserdampf über der Lösung zerschlagen. Die Entladung ist bei 13 mm Druck 10 bis 18 cm lang. Sie geht von der Glühelektrode aus und springt auf die Flüssigkeit über. Bei unseren Versuchen dagegen wurde der übliche Entladebogen verwendet, den man bekanntlich bis jetzt nicht bei so hohen Drucken ohne den Kunstgriff der zugesetzten Edelgase betreiben konnte.

Zu Punkt 2: Was jedoch die Anwesenheit von Feuchtigkeit betrifft, so sehen wir einen Vorteil unserer Methode gerade darin,

[1]) Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 393.

daß wir diese weitgehend ausschließen können, denn der Partialdruck der Atome beträgt etwa $^1/_{10}$ mm *Hg* und der Wasserdampfdruck ist sicher in unserer Kreislaufanordnung mit den vielen Kühlfallen mit flüssiger Luft um viele Größenordnungen kleiner, insbesondere, wenn mit Schwefelsäure gearbeitet wurde. Im übrigen fehlt nach unserer Ansicht in der Literatur der exakte Beweis für langlebig angeregte H_2O-Moleküle, und es wäre dies auch der erste Fall, daß angeregte Moleküle sich abpumpen ließen und zur Reaktion gebracht werden könnten. Wir glauben vielmehr, daß in allen Fällen, wenn in der Literatur direkt oder indirekt auf solche Gebilde geschlossen wird, es sich um Reaktionen von Radikalen handelt, wie HO_2 und OH, deren Kenntnis leider noch etwas mangelhaft ist. (Vgl. z. B. die Arbeit von Geib und Harteck über das Auslösen von Oxydationsreaktionen durch H-Atome[1].) Aus diesem Grunde haben wir uns bei unseren Versuchen vorgesehen und immer darauf geachtet, daß trockener Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff durch den Entladebogen strich.

[1]) Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 1.

Pyknometrische Präzisionsmethode für Flüssigkeiten und feste Körper.

II. Neubestimmung der Dichte bei 0° C von reinem Toluol, Kalkspat, Natriumchlorid, Magnesium und Aluminium.

Von

T. Batuecas und **F. L. Casado.**

(Eingegangen am 18. 9. 37.)

Die pyknometrische Methode der Dichtebestimmung bei 0° C, deren wir uns bei der Ermittlung der Dichte des Quecksilbers bedienten, ist auch geeignet für andere Flüssigkeiten und für feste Körper. Die in dieser Arbeit angegebenen Werte beziehen sich auf Toluol, Kalkspat, Natriumchlorid, Magnesium und Aluminium. Für die Dichten bei 0° ergeben sich:

Toluol reinst:	$0{\cdot}88548_2 \pm 0{\cdot}000003$	g/ml
Kalkspat (Island):	$2{\cdot}7112_3 \pm 0{\cdot}0001_1$	g/cm³
Natriumchlorid:	$2{\cdot}1675_6 \pm 0{\cdot}0001_2$	„
Magnesium:	$1{\cdot}7407 \pm 0{\cdot}0002$	„
Aluminium:	$2{\cdot}7015 \pm 0{\cdot}0003$	„

Ausgehend von diesen Werten kann man auch im Falle des Kalkspates und des Natriumchlorids die Netzebenenabstände berechnen. Man erhält für 0° C

$$D_{CaCO_3}: \; 3{\cdot}0276 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$
$$D_{NaCl}: \; 2{\cdot}8120 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Für das Verhältnis beider Abstände ergibt sich 1·0767 in guter Übereinstimmung mit der von H. H. Compton, H. N. Beets und O. K. de Foe ermittelten Verhältniszahl 1·0768.

In einer früher erschienenen Veröffentlichung[1]), die als erste in der Serie dieser Mitteilungen bezeichnet werden kann, wurde ein Pyknometer beschrieben, das die Dichtebestimmung des Quecksilbers bei 0° C mit großer Genauigkeit gestattet. Da unsere Methode auch für andere Substanzen, auch für feste, geeignet erschien, lag der Gedanke nahe, sie für eine Reihe reiner Stoffe anzuwenden. Der Sinn dieser Arbeit war aber nicht so sehr die — immer wertvolle — Neubestimmung von Dichten, sondern vielmehr sollte der Nachweis der Leistungsfähigkeit und des Grades der Genauigkeit dieser Verfahren dargelegt werden. Die hier beschriebenen Versuche beziehen sich auf Toluol, Kalkspat, Natriumchlorid, Magnesium und Alu-

[1]) T. Batuecas und F. L. Casado, Bol. de la Universidad de Santiago de Compostela, Oktober-Dezemberheft 1935. J. Chim. physique **33** (1936) 41.

minium. Die drei erstgenannten Substanzen wurden gewählt, weil — wie es scheint — ihre Dichten mit größter Genauigkeit bekannt sind und durch ausgezeichnete Methoden ermittelt wurden. Magnesium und Aluminium wurden in die Untersuchung mit einbezogen, weil die Möglichkeit bestand, die erhaltenen Resultate mit den von amerikanischen Forschern[1]) auf röntgenographischem Wege ermittelten Daten zu vergleichen. Wie man aus dem folgenden ersehen kann, sind unsere Ergebnisse so befriedigend, daß eine ausführliche Veröffentlichung angebracht erschien.

Was die Konstruktion und die Handhabung des benutzten Pyknometers betrifft, die beide schon an anderer Stelle[2]) ausführlich beschrieben wurden, so weisen wir darauf hin, daß besonders die Handhabung der Methode mit ähnlicher Sorgfalt erfolgte, wie sie etwa PH. A. GUYE und seine Genfer Schule bei ihren Gasdichtebestimmungen obwalten ließ. Bei unserer experimentellen Anordnung kommt die Pyknometerflüssigkeit nur mit Glas in Berührung. Das Einfüllen der Flüssigkeit geschieht unter geringem Druck. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß das Pyknometer unbegrenzt hochvakuumdicht bleibt.

Alle Messungen wurden bei der Temperatur des schmelzenden Eises durchgeführt. Die drei Glaspyknometer waren mit je einem Gegengewicht versehen, das aus demselben Glas angefertigt und mit Quecksilber gefüllt wurde. Von den drei in Rede stehenden Pyknometern ist das eine — im folgenden mit Nr. I bezeichnet — bereits für die Dichtebestimmungen des Quecksilbers benutzt worden. Für das Volumen wurde ein Mittelwert zugrunde gelegt, der sich aus Wägungen des Apparates bei Luftfüllung ergab. Er beträgt: $25{\cdot}4051_3 \pm 0{\cdot}00008$ ml (Für Pyknometer Nr. I). Die Verwendung des mit Luftfüllung ermittelten Volumenwertes erschien insofern gerechtfertigt, als nur eine Flüssigkeit — nämlich Toluol — als Pyknometerflüssigkeit benutzt wurde und gerade Toluol bei dem Gebrauch als Eichmaterial in nicht zu vernachlässigender Weise vom Hahnfett absorbiert wird.

Was die beiden anderen Pyknometer — im folgenden mit Nr. II bzw. III bezeichnet — betrifft, so wurden zunächst ihre äußeren Volumina und die ihrer Gegengewichte nach der hydrostatischen Methode auf $\pm 1{\cdot}0$ cm³ bestimmt. Die Eichung selbst geschah mit

[1]) E. R. JETTE und F. FOOTE, J. Chem. Physics **3** (1935) 605. [2]) T. BATUECAS und F. L. CASADO, loc. cit.

frisch bereitetem zweimal destilliertem Wasser und ergab die in Tabelle 1 aufgeführten Werte.

Tabelle 1.

Nummer der Eichung	Volumen vom Pyknometer Nr. II	Volumen vom Pyknometer Nr. III
1	40·0900 ml	40·2838 ml
2	40·0906 „	40·2844 „
3	40·0906 „	40·2838 „
4	40·0900 „	40·2837 „
5	40·0897 „	—
Im Mittel:	$40{\cdot}0902 \pm 0{\cdot}0001_8$ ml	$40{\cdot}2839 \pm 0{\cdot}0001_6$ ml.

Da die äußeren Abmessungen der Pyknometer von annähernd gleichen Dimensionen waren, konnten alle Wägungen auf ein und derselben, sehr empfindlichen Waage (Modell Kaiser und Sievers, Hamburg) ausgeführt werden. Diese schon bei früheren Arbeiten benutzte Waage gibt bei einer Belastbarkeitsgrenze von 500 g eine Genauigkeit von $\pm 0{\cdot}01$ mg. Es wurde stets mit Doppelwägungen gearbeitet, die Wägungen selbst mit der Methode der Schwingungen ausgeführt und der Nullpunkt vor und nach jeder Wägung kontrolliert. Der sorgfältig geeichte Gewichtssatz stammte von der Firma Scholl & Dupont, Genf. Um die Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum vornehmen zu können, war es notwendig, den Auftrieb der Gewichte in Luft zu ermitteln. Hierfür mußten folgende Größen berücksichtigt werden: Barometerstand, Temperatur im Gehäuse der Waage und der Feuchtigkeitsgehalt im Wägezimmer. Diese Bestimmungen erfolgten mit einem an der Wand befestigten Barometer in der von Fortin angegebenen Ausführung, einem guten Laboratoriumsthermometer und einem Aspirationspsychrometer (Modell Fuess, Berlin-Steglitz). Wegen der Einzelheiten der Ausführung, die jede Dichtebestimmung mit sich bringt, verweisen wir auf die früher erschienene Veröffentlichung[1]), in der bei der Dichtebestimmung des Quecksilbers alle notwendigen Operationen Gegenstand einer ausführlichen Beschreibung bilden. Da bei den folgenden Bestimmungen an festen Körpern immer Toluol als Pyknometerflüssigkeit benutzt wurde, mußte die nächste Aufgabe in der Ermittlung der Dichte dieser Substanz unter Aufwendung allergrößter Sorgfalt bestehen.

[1]) T. Batuecas und F. L. Casado, loc. cit.

Toluol.

Für die Dichtebestimmung des Toluols stand ein sehr reines Produkt, das durch Vermittlung von Herrn Prof. J. TIMMERMANS vom „Bureau d'Etalons physico-chimiques" in Brüssel geliefert wurde, zur Verfügung. Dieses Toluol war nicht im geringsten hygroskopisch und so rein, daß es keiner weiteren Vorbehandlung bedurfte. Die Ausführung der Bestimmung, besonders das Füllen des Pyknometers mit Toluol, die Abkühlung des Apparates, die Wägungen sowie die rechnerische Auswertung der Versuche wurden in derselben Weise durchgeführt, wie sie bereits bei den Eichungen mit Wasser beschrieben worden sind. Es erscheint daher überflüssig, hier nochmals auf Einzelheiten einzugehen. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Werte wiedergegeben:

Tabelle 2.

Versuchsnummer	Nummer des verwendeten Pyknometers	Nicht korr. mittl. Gewichte des Toluols bei 0° C in g	Korrigierte mittl. Gewichte des Toluols bei 0° C in g	Dichte des Toluols bei 0° C
1	II	$35{\cdot}4570_6$	$35{\cdot}4995_8$	$0{\cdot}88549_3$
2	II	$35{\cdot}4564_8$	$35{\cdot}4988_3$	$0{\cdot}88547_4$
3	II	$35{\cdot}4564_5$	$35{\cdot}4992_4$	$0{\cdot}88548_4$
4	II	$35{\cdot}4563_4$	$35{\cdot}4988_0$	$0{\cdot}88547_4$
5	II	$35{\cdot}4566_8$	$35{\cdot}4991_4$	$0{\cdot}88548_2$
6	III	$35{\cdot}6283_7$	$35{\cdot}6712_2$	$0{\cdot}88549_5$
7	III	$35{\cdot}6285_3$	$35{\cdot}6706_4$	$0{\cdot}88548_1$
8	III	$35{\cdot}6275_4$	$35{\cdot}6702_7$	$0{\cdot}88547_2$

Das Mittel aus den acht Bestimmungen ergibt:

$$d_4^{0^\circ} = 0{\cdot}88548_2 \pm 0{\cdot}000003 \text{ g/ml}.$$

J. TIMMERMANS und F. MARTIN[1]), die mit dem gleichen sehr reinen Toluol arbeiteten, hatten früher für $d_4^{0^\circ} = 0{\cdot}88545$ g/ml gefunden, einen Wert, den sie auf etwa $^1/_{10000}$ genau schätzten. Unsere Messungen, die genauer sind als die der belgischen Forscher, bestätigen den von ihnen gefundenen Wert, natürlich innerhalb von ihren Fehlergrenzen.

Wir haben bereits darauf hingewiesen, daß das verwendete Toluol nicht im geringsten hygroskopisch war. Im Gegenteil, wir konnten die Feststellung machen, daß es mit P_2O_5 auch in der Kälte selbst reagierte. In Tabelle 3 ist der Einfluß der P_2O_5-Behandlung erläutert.

[1]) J. TIMMERMANS und F. MARTIN, J. Chim. physique **43** (1926) 733.

Tabelle 3.

Versuchs-nummer	Pyknometer Nr.	Dauer der Behandlung mit P_2O_5	Korrigierte mittl. Gewichte des Toluols bei 0° C in g	Dichte des Toluols bei 0° C
1	II	15 Minuten	35·5006	$0·88551_8$
2	II	15 Minuten	35·5004	$0·88551_6$
3	II	3 Tage	35·5065	$0·88566_5$
4	II	4 Tage	35·5075	$0·88569_0$

Messungen an einer anderen sorgfältig destillierten Probe von Toluol, das von Th. Schuchardt, Görlitz, stammte, bestätigten ebenfalls, daß innerhalb gewisser Grenzen die Zunahme der Dichte und die Dauer der Behandlung mit P_2O_5 parallel gehen.

Kalkspat.

Die Dichtebestimmungen dieses Minerals wurden an einem sehr schönen, glasklaren Stück von isländischem Doppelspat durchgeführt, das uns das Mineralogische Institut der pharmazeutischen Fakultät der Universität Santiago zur Verfügung gestellt hatte. Das Mineral wurde im Achatmörser zerstoßen und anschließend — um den Kristallstaub zu entfernen — gesiebt. Die Hauptmenge der kleinen Kristalle, die in ihrer Größe geeignet erschienen, die Pyknometerkapillare passieren zu können, wurde mit destilliertem Wasser gewaschen und schließlich im trocknen Luftstrom bei etwa 130° bis 150° C getrocknet.

Da die Reihenfolge der Operationen bei den Dichtebestimmungen an verschiedenen festen Körpern immer dieselbe war, sei sie nur einmal, und zwar hier im Falle des Kalkspates, mitgeteilt. Nach dem Reinigen mit Chromschwefelsäure und mehrfachem Ausspülen mit einem von organischen Substanzen freien destilliertem Wasser wurde das Pyknometer am Füllungsapparat befestigt und im warmen und trocknen Luftstrom getrocknet. Dann wurde das mit Luft gefüllte Pyknometer gewogen, evakuiert und wieder gewogen. Nach der Füllung mit einer ausreichenden Menge Kalkspatkriställchen wurde erneut evakuiert und gewogen[1]). Dann wurde das Pyknometer an-

[1]) Es sei noch darauf hingewiesen, daß, um die Evakuierung und damit die Wägungen des evakuierten Pyknometers zu ermöglichen, die aufgeschliffene Pyknometerkappe durch eine solche mit einem guten Schliffhahn ersetzt wurde. Alle Schliffe waren mit Apiezon (Leybolds Nachfolger, Köln) gefettet, das schon seit den Dichtemessungen am Quecksilber benutzt wurde.

geschlossen und mit Toluol gefüllt, das während der gesamten Dauer der Füllung im Sieden erhalten wurde, wobei das nötige Vakuum durch eine rotierende Ölpumpe (Leybold Nachfolger, Köln) aufrecht erhalten wurde, die ihrerseits durch eine Glasleitung unter Zwischenschaltung von C_2Cl_2 angeschlossen war. Diese experimentelle Ausführung macht es leicht möglich, durch Aufrechterhaltung eines genügend kleinen Druckes die letzten Luftreste zu entfernen. Was schließlich das Einbetten des Pyknometers in das gemahlene Eis und die richtige Einstellung des Flüssigkeitsmeniskus in der Kapillare betrifft, so braucht auf diese hinreichend bekannten Dinge nicht im einzelnen eingegangen zu werden.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Daten zusammengestellt.

Tabelle 4. Dichten des Calcits bei 0° C.

Versuchsnummer	Pyknometer Nr.	Korrigierte mittlere Gewichte des Kalkspats in g	Korrigierte mittlere Gewichte des Toluols bei 0° C in g	Dichte des Kalkspats bei 0° C
1	I	$10{\cdot}5400_2$	$3{\cdot}4420_2$	2·7115
2	I	$9{\cdot}8342_4$	$3{\cdot}2118_7$	2·7112
3	I	$8{\cdot}0714_5$	$2{\cdot}6361_1$	2·7112
4	I	$8{\cdot}4822_5$	$2{\cdot}7704_7$	2·7110
5	I	$9{\cdot}6584_2$	$3{\cdot}1540_0$	2·7116

Als Mittel aus den fünf vorstehenden Werten ergibt sich:

$$d_4^0 = 2{\cdot}7113_0 \pm 0{\cdot}0001_1 \text{ g/ml} \quad \text{bzw.} \quad \varrho_4^0 = 2{\cdot}7112_3 \pm 0{\cdot}0001_1 \text{ g/cm}^3$$

in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem von O. K. DE FOE und A. H. COMPTON[1]) im Jahre 1925 gefundenen:

$$\varrho_4^0 = 2{\cdot}7110 \pm 0{\cdot}0004 \text{ g/cm}^3.$$

Unter Zugrundelegung des für 0° erhaltenen Wertes und unter Berücksichtigung des von DE FOE und COMPTON (loc. cit.) ermittelten kubischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = 0{\cdot}0000139$ ergeben sich die Dichten bei 18° bzw. 20° zu:

$$\varrho_4^{18} = 2{\cdot}7105_5 \quad \text{und} \quad \varrho_4^{20} = 2{\cdot}7104_3 \text{ g/cm}^3,$$

letztere wieder in guter Übereinstimmung mit der von BEARDEN[2]) 1931 ermittelten: $\varrho_4^{20} = 2{\cdot}7102_6 \pm 0{\cdot}0001 \text{ g/cm}^3$.

[1]) O. K. DE FOE und A. H. COMPTON, Physic. Rev. **25** (1925) 618. [2]) BEARDEN, Physic. Rev. **36** (1931) 2089.

Ausgehend von den modernen Vorstellungen über den Kristallbau kann man zeigen, daß jeder Körper, der im rhombischen System kristallisiert, folgender Beziehung genügt:

$$D = \left[\frac{n \cdot M}{\varrho \cdot N \cdot \varphi(\beta)}\right]^{1/3}, \tag{1}$$

worin bedeuten: D: Netzebenenabstand, n: Zahl der Moleküle in der Elementarzelle, M: Molekulargewicht, N: AVOGADROsche Zahl, ϱ: Dichte und $\varphi(\beta)$ ein geometrischer Strukturfaktor, d. h. das Volumen eines Rhomboeders, dessen entgegengesetzte Flächen den Abstand Eins besitzen und bei dem der Kantenwinkel β identisch ist mit dem Achsenwinkel.

Da nun N (AVOGADROsche Zahl) eine universelle Konstante ist, n und M ebenfalls bekannte Größen darstellen und da andererseits der Wert des Parameters $\varphi(\beta)$ bei 18° C und sein Temperaturkoeffizient aus genauen Messungen von H. N. BEETS[1]) bekannt sind, ist es möglich, bei der Kenntnis der Dichte bei einer bestimmten Temperatur die Netzebenenabstände bei derselben Temperatur zu berechnen.

Am Beispiel des Kalkspates wurde die Berechnung für 0° durchgeführt; folgende Werte wurden eingesetzt:
$N = 6{\cdot}06_4 \cdot 10^{23}$, $n = {}^1/_2$, $M = 100{\cdot}078$, $\varrho_4^0 = 2{\cdot}7112_3$ und $\varphi(\beta) = 1{\cdot}0966_6$.
(Dieser letzte Wert ist abgeleitet aus dem von BEETS für 18° C ermittelten Wert $1{\cdot}0963_4$ mittels des Temperaturkoeffizienten $1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$.)

Setzt man diese Werte in Gleichung (1) ein, so erhält man für den wahren Netzebenenabstand beim Kalkspat:

$$D_{CaCO_3} = 3{\cdot}0276 \cdot 10^{-8}\ \text{cm bei } 0°\ \text{C}.$$

A. H. COMPTON, H. N. BEETS und O. K. DE FOE[2]) erhielten nach demselben Verfahren unter Verwertung eigener Ergebnisse:

$$D_{CaCO_3} = 3{\cdot}02910 \cdot 10^{-8}\ \text{cm bei } 20°\ \text{C}.$$

Unter Berücksichtigung des von M. SIEGBAHN[3]) angegebenen Temperaturkoeffizienten $1{\cdot}04 \cdot 10^{-5}$ erhält man für

$$D_{CaCO_3} \text{ bei } 0° \quad 3{\cdot}0284 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Die Differenz mit dem von uns ermittelten beträgt nur etwa $^1/_{7500}$.

[1]) H. N. BEETS, Physic. Rev. **25** (1925) 621. [2]) A. H. COMPTON, H. N. BEETS und O. K. DE FOE, Physic. Rev. **25** (1925) 625. [3]) M. SIEGBAHN, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, S. 85; zitiert nach: R. T. BIRGE, Physic. Rev. (Suppl.) **1** (1929) 40.

Natriumchlorid.

Das Ausgangsmaterial wurde von Schering-Kahlbaum bezogen, Reinheitsgrad: pro analysi. Das Salz wurde einer sorgfältigen Reinigung unterzogen, und zwar durch Umfällen aus seiner Lösung in destilliertem Wasser mittels Salzsäure, die aus reiner konz. Schwefelsäure und reinem Natriumchlorid bereitet wurde. Das so umgefällte Salz wurde viermal aus zweifach destilliertem Wasser umkristallisiert. Erst nach diesem Verfahren war die Abwesenheit von *Mg* und von Bromiden im Ausgangsmaterial garantiert[1]). Schließlich sei noch erwähnt, daß das gereinigte Natriumchlorid vor jeder Dichtebestimmung im *Pt*-Tiegel geschmolzen wurde. Nach dem Erkalten im Exsiccator über P_2O_5 wurde die Masse im Achatmörser zerrieben, in das Pyknometer eingefüllt und $^1/_2$ Stunde lang auf über 100° erhitzt. Das bei den folgenden Dichtebestimmungen verwendete Toluol zeigte, obschon es ein sehr reines Produkt des Bureau d'Etalons physico-chimiques war, eine leicht erhöhte Dichte, weil es mit P_2O_5 vorbehandelt war. Als Mittelwert aus drei übereinstimmenden Bestimmungen ergab sich:

$$d_4^0 = 0{\cdot}88550_9 \pm 0{\cdot}000006\ \text{g/ml bei } 0°\ \text{C}.$$

Dieser Wert wurde bei den Auswertungen der Dichtebestimmungen des Natriumchlorids benutzt.

In Tabelle 5 sind die wichtigsten Daten wiedergegeben.

Tabelle 5. Dichte des *NaCl* bei 0° C.

Versuchs-nummer	Pyknometer Nr.	Korrigierte mittlere Gewichte des Natrium-chlorids in g	Korrigierte mittlere Gewichte des Toluols bei 0° C in g	Dichte des Natrium-chlorids bei 0° C
1	I	$7{\cdot}6587_6$	$3{\cdot}1280_4$	2·1681
2	I	$7{\cdot}4449_4$	$3{\cdot}0416_4$	2·1674
3	I	$6{\cdot}1498_5$	$2{\cdot}5125_4$	2·1675
4	I	$5{\cdot}1498_7$	$2{\cdot}1038_8$	2·1675
5	I	$6{\cdot}3932_7$	$2{\cdot}6117_7$	2·1676

[1]) Wir sind Herrn Prof. R. Montequi zu lebhaftem Danke verpflichtet, der diese Versuche im Laboratorium der pharmazeutischen Fakultät durchgeführt hat. Die Reinheitsprüfung auf Magnesium erfolgte mittels Chinalizarin und der Titangelbreaktion. Letztere ist bekannt unter dem Namen Kolthoffsche Reaktion (Chem. Weekbl. **24** (1927) 254) und gestattet den Magnesiumnachweis noch unter $^1/_{250000}$. Die Abwesenheit von Bromiden wurde erwiesen durch die Reaktionen mit Fuchsinchlorhydrat und Chloramin T.

Im Mittel ergibt sich aus den fünf Bestimmungen:

$d_4^0 = 2{\cdot}1676_2 \pm 0{\cdot}0001_2$ g/ml bzw. $\varrho_4^0 = 2{\cdot}1675_6 \pm 0{\cdot}0001_2$ g/cm³.

Dieser Wert ist ein wenig niedriger als der von DE FOE und COMPTON[1]) ermittelte: $\varrho_4^0 = 2{\cdot}1685 \pm 0{\cdot}0004$ g/cm³. Es sei indes darauf hingewiesen, daß die amerikanischen Forscher nicht bei 0°, sondern bei 23° C arbeiteten. Weiter benutzten sie als Pyknometerflüssigkeit Paraffinöl, das bekanntlich einen hohen Temperaturkoeffizienten aufweist. Ferner war das für ihre Messungen verwendete Natriumchlorid weder gereinigt noch geschmolzen und schließlich sind nach den Angaben der Autoren keinerlei Prüfungen auf den Reinheitsgrad vorgenommen worden. Dagegen stimmt unser Ergebnis viel besser überein mit dem von HIEBER und RIESS[2]) angegebenen Werte, den sie mit umgeschmolzenem Natriumchlorid (Merck, pro analysi) erhielten: $d_4^0 = 2{\cdot}1680$. Der von uns ermittelte Wert ergibt unter Berücksichtigung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten α: 0·000121 für 18° bzw. 20° C $\varrho_4^{18} = 2{\cdot}1628_5$ bzw. $\varrho_4^{20} = 2{\cdot}1623_3$ g/cm³; der letztere ist, wie zu erwarten, ein wenig kleiner als der von DE FOE und COMPTON für 20° angegebene.

Im Falle des Natriumchlorids unterscheidet sich die Beziehung (1), die die Netzebenenabstände mit der Dichte verknüpft, von der beim Kalkspat verwendeten Gleichung (1) nur durch die Abwesenheit des Parameter $\varphi(\beta)$, der hier wegen des kubischen Systems gleich eins ist. Setzt man ein:

$N = 6{\cdot}064 \cdot 10^{23}$, $M = 58{\cdot}454$, $n = {}^1/_2$ und $\varrho_4^0 = 2{\cdot}1675_6$ g/cm³,

so erhält man für:

$$D_{NaCl} = 2{\cdot}8120 \cdot 10^{-8} \text{ cm bei } 0° \text{ C}.$$

A. H. COMPTON, H. N. BEETS und O. K. DE FOE gelangten ausgehend von eignen Messungen zu: $D_{NaCl} = 2{\cdot}8147 \cdot 10^{-8}$ cm bei 20° C. Das liefert nach Reduktion auf 0° C unter Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten $4{\cdot}04 \cdot 10^{-5}$, den auch die amerikanischen Forscher benutzten, $D_{NaCl} = 2{\cdot}8124 \cdot 10^{-8}$ cm, ein Ergebnis, das sich von dem unsrigen nur um ${}^1/_{7000}$ unterscheidet.

Die wahren Netzebenenabstände beim Kalkspat und Natriumchlorid sind also für eine oder mehrere Temperaturen bekannt. Es ist nun von Interesse, das Verhältnis der beiden Abstände zu berechnen. Es muß unabhängig sein von dem Wert, den man der

[1]) O. K. DE FOE und A. H. COMPTON, Physic. Rev. **25** (1925) 618. [2]) HIEBER und RIESS, Z. anorg. allg. Chem. **180** (1929) 225.

Avogadroschen Zahl bei der Berechnung der D-Werte nach Gleichung (1) zuordnet. Ausgehend von den D-Werten für 0° C erhält man:

$$\frac{D_{CaCO_3}}{D_{NaCl}} = \frac{3{\cdot}0276 \cdot 10^{-8}}{2{\cdot}8120 \cdot 10^{-8}} = 1{\cdot}0767.$$

Die Zahlen von Compton, Beets und de Foe ergeben auf 0° C reduziert:

$$\frac{D_{CaCO_3}}{D_{NaCl}} = \frac{3{\cdot}0284 \cdot 10^{-8}}{2{\cdot}8124 \cdot 10^{-8}} = 1{\cdot}0768.$$

in ausgezeichneter Übereinstimmung mit obigem Wert. Andererseits erhält man aus diesem Verhältnis bei Umrechnung auf 18° 1·0761 nach unseren Daten, und mit den Messungen von Compton, Beets und de Foe 1·0762, während M. Siegbahn auf rein spektroskopischem Wege für das Verhältnis $1{\cdot}0764_1$, und zwar für 18° C fand.

Magnesium.

Für die Bestimmung wurde ein sehr reines Metall (99·998%), das von L. Light, London, geliefert wurde, benutzt. Es lag in Form von Drehspänen vor, die in so kleine Stücke geschnitten wurden, daß sie ohne weiteres die Pyknometerkapillare passieren konnten.

Zuerst wurde das Metall im evakuierten Pyknometer gewogen. Nach Zugabe von Toluol wurde die zweite Wägung vorgenommen. Die Ausführung erfolgte in der beim Kalkspat angegebenen Weise. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 6. Dichten des Magnesiums bei 0°.

Versuchs-nummer	Pyknometer Nr.	Korrigierte mittlere Gewichte des Magnesiums in g	Korrigierte mittlere Gewichte des Toluols bei 0° C in g	Dichte des Magnesiums bei 0° C
1	II	$5{\cdot}1371_0$	$2{\cdot}6130_0$	1·7408
2	II	$4{\cdot}3941_6$	$2{\cdot}2352_3$	1·7407
3	III	$6{\cdot}8681_5$	$3{\cdot}4927_6$	1·7412
4	III	$7{\cdot}3876_8$	$3{\cdot}7589_7$	1·7403

Im Mittel aus den vier Messungen erhält man:

$d_4^0 = 1{\cdot}7407_5 \pm 0{\cdot}0002$ g/ml bzw. $\varrho_4^0 = 1{\cdot}7407 \pm 0{\cdot}0002$ g/cm³.

Ausgehend von diesem Wert und unter Berücksichtigung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = 0{\cdot}0000781$[1]) wird ϱ für 25° C

$$1{\cdot}7373 \pm 0{\cdot}0002 \text{ g/cm}^3$$

[1]) Berechnet aus dem linearen Ausdehnungskoeffizienten 0·00002605, entnommen: Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 1217.

in guter Übereinstimmung mit dem von JETTE und FOOTE[1]) röntgenographisch ermittelten $\varrho_4^{25} = 1{\cdot}736\ g/cm^3$. Es sei nebenbei bemerkt, daß dieser Wert besser mit dem von uns ermittelten übereinstimmt als der von den amerikanischen Forschern auf pyknometrischem Wege für 25° bestimmte: $\varrho_4^{25} = 1{\cdot}733\ g/cm^3$.

Aluminium.

Das Metall wurde — sehr rein (99·995 %) — ebenfalls von L. Light, London, in Form dünner Blättchen bezogen, zerkleinert und in das Pyknometer gefüllt. Die Operationen waren dieselben wie bei der Magnesiumbestimmung. In Tabelle 7 ist eine Zusammenstellung der Daten aufgeführt.

Tabelle 7.

Versuchsnummer	Pyknometer Nr.	Korrigierte mittlere Gewichte des Aluminiums in g	Korrigierte mittlere Gewichte des Toluols bei 0° C in g	Dichte des Aluminiums bei 0° C
1	III	$10{\cdot}0187_2$	$3{\cdot}2837_9$	2·7010
2	III	$9{\cdot}9773_5$	$3{\cdot}2696_3$	2·7020
3	III	$8{\cdot}3242_8$	$2{\cdot}7286_5$	2·7013
4	III	$12{\cdot}2336_9$	$4{\cdot}0089_1$	2·7021

Im Mittel: $d_4^0 = 2{\cdot}7016 \pm 0{\cdot}0003\ g/ml$; $\varrho_4^0 = 2{\cdot}7015 \pm 0{\cdot}0003\ g/cm^3$.

Ausgehend von diesem Wert und unter Berücksichtigung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = 0{\cdot}0000713$[2]) erhält man für 25° C $\varrho_4^{25} = 2{\cdot}6967 \pm 0{\cdot}0003\ g/cm^3$ in befriedigender Übereinstimmung mit dem von JETTE und FOOTE[1]) röntgenographisch ermittelten Wert $\varrho_4^{25} = 2{\cdot}695\ g/cm^3$.

Die vorstehende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1935 bis Ende Mai 1936 durchgeführt. Der eine von uns (F. L. C.) dankt dem Patronat der Universität Santiago de Compostela für Gewährung eines Stipendiums, das ihm die Teilnahme an den Untersuchungen ermöglichte.

[1]) E. R. JETTE und F. FOOTE, J. chem. Physics **3** (1935) 605. [2]) Berechnet aus dem linearen Ausdehnungskoeffizienten 0·00002377, entnommen: LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl. S. 1217.

Universität Santiago de Compostela (Spanien), Laboratorium für physikalische Chemie. September 1937.

Untersuchungen über Flammengeschwindigkeiten.

I. Über die Möglichkeit der theoretischen Berechnung von Flammengeschwindigkeiten.

Von

W. Jost und L. v. Müffling.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 15. 11. 37.)

Es werden die für eine theoretische Behandlung von Flammengeschwindigkeiten zu berücksichtigenden Gesichtspunkte besprochen. Insbesondere wird gezeigt, daß in der Brennzone Diffusionsvorgänge im allgemeinen nicht vernachlässigt werden dürfen, und daß die Einführung einer „Entzündungstemperatur" ohne besondere Berücksichtigung der Reaktionsgeschwindigkeit unzweckmäßig ist.

Das große in der Literatur vorliegende Material über Flammengeschwindigkeiten ist bisher so gut wie gar nicht theoretisch ausgewertet worden; das kam zum Teil daher, daß kaum Untersuchungen vorlagen, die von modernen reaktionskinetischen Gesichtspunkten geleitet waren[1]); um so begrüßenswerter ist es, daß soeben eine Arbeit von SACHSSE erschienen ist[2]), der von reaktionskinetischen Problemstellungen her an die Messung von Flammengeschwindigkeiten herangegangen ist.

Es gewinnt damit die Frage nach der theoretischen Behandlung der normalen Verbrennungsgeschwindigkeit (über die Definition der normalen Verbrennungsgeschwindigkeit, vgl. etwa[3])) wieder an Interesse und es ist vielleicht nützlich, einige kritische Überlegungen darüber ausführlicher mitzuteilen, zumal da frühere kürzere Bemerkungen[3]) wohl teils übersehen, teils in ihrem Gültigkeitsbereich nicht ganz klar geworden sind.

Man pflegt bei einer rein thermischen Theorie der Flammengeschwindigkeit auszugehen von den Ansätzen von NUSSELT, die übrigens in ähnlicher Weise bereits von MALLARD und LE CHATELIER eingeführt waren; jedenfalls kommt NUSSELT das große Verdienst zu, zum erstenmal im Jahre 1917 an der Erfahrung unmittelbar prüfbare Beziehungen abgeleitet zu haben. Wesentlich an NUSSELTS Ansätzen

[1]) Natürlich mit einigen Ausnahmen, z. B.: LEWIS und v. ELBE, J. chem. Physics **2** (1934) 537. [2]) SACHSSE, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 305. [3]) JOST, Z. Elektrochem. **42** (1936) 461; **41** (1935) 183, 232.

ist, daß er mit dem Begriff der „Entzündungstemperatur" arbeitet, mit der eine Temperatur gemeint ist, unterhalb deren praktisch keine, oberhalb deren eine mit großer endlicher Geschwindigkeit ablaufende Reaktion einsetzt, wobei deren Wert noch für das Temperaturgefälle in der Flamme und damit für den Wärmetransport auf das zuströmende Frischgas verantwortlich ist.

Da man mit unseren heutigen Vorstellungen die Existenz einer so definierten Entzündungstemperatur kaum noch vereinbaren kann[1]), darf man keine zu weitgehende Gültigkeit der NUSSELTschen Formeln erwarten, zumal in den Endformeln noch einige andere Vernachlässigungen enthalten sind. Man sollte wohl den Begriff „Entzündungstemperatur" am besten ganz aus dem Spiel lassen und grundsätzlich fordern, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in die Ausgangsformeln mit eingeführt wird. Z. B. wird durch die Bedingung der Erhaltung der Energie[2]) für eine stationäre Brennzone senkrecht zur x-Achse gefordert:

$$QU - \frac{\partial}{\partial x}(c_p \varrho T v) + \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x}\right) = 0, \tag{1}$$

worin U Reaktionsgeschwindigkeit (Mol/cm³ sec), Q Reaktionswärme, λ Wärmeleitfähigkeit, T Temperatur, ϱ Dichte, c_p spezifische Wärme pro Gramm und v Strömungsgeschwindigkeit der Gase (relativ zur stationären Brennzone) bedeuten. Man erhält Gleichung (1) aus Gleichung (4a) von DAMKÖHLER (loc. cit.) durch Spezialisierung auf eine Dimension und Nullsetzen der Ableitungen nach t (Bedingung für Stationarität). Der NUSSELTsche Ansatz für die Vorwärmzone folgt aus (1) durch Vernachlässigung von QU; natürlich gibt es immer ein Gebiet, in dem QU gegen $\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x}\right)$ vernachlässigbar ist und für das der NUSSELTsche Ansatz gilt; wenn man diesen anwendet, muß man sich aber vergewissern, ob die Voraussetzungen erfüllt sind; insbesondere können sie in der Nachbarschaft einer Temperatur, wo lebhafte Reaktion des Gemisches zur Selbsterhitzung führt, nicht mehr gelten[3]).

---

[1]) Man überlegt, daß die Erfahrungen über Explosionsgrenzen keine gegenteilige Feststellung bedeuten, da es sich dabei nie um stationäre Geschwindigkeiten handelt. [2]) Für alle derartigen Reaktionsprobleme kann man erfreulicherweise die notwendigen Ansätze jetzt im Chemie-Ingenieur (Bd. III, 1, Artikel DAMKÖHLER) finden; vgl. auch: DAMKÖHLER, Z. Elektrochem. **42** (1936) 846. [3]) Hier scheint auch SACHSSE ein Versehen unterlaufen zu sein, indem er die NUSSELTschen Formeln für zwangsläufig bei Wärmeexplosion hält.

Man kann nun fragen, läßt sich vielleicht eine andere Temperatur in der Brennzone ausfindig machen, der dort eine ausgezeichnete Rolle zukommt. Das ist der Fall, wie Diskussion von (1) und Fig. 1 erkennen lassen: ausgezeichnet ist nämlich der Punkt auf der Temperaturkurve (Temperaturverlauf in der gesamten Flammenzone), wo weder Wärmezufuhr noch Abgabe durch Leitung erfolgt, etwa bei Θ (Fig. 1). Bei konstantem λ wäre das gerade der Wendepunkt der Kurve in Fig. 1; bei Temperaturabhängigkeit von λ (wie es in Wirklichkeit der Fall ist) ein anderer Punkt im Inneren der Brennzone, für den $\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x}\right)$ in Gleichung (1) verschwindet. Oberhalb dieses Punktes findet Temperaturerhöhung ausschließlich durch Reaktionswärme statt. Gelänge es, diesen Punkt vorauszuberechnen, so könnte man mittels Gleichung (1) bei bekannter Reaktionsgeschwindigkeit v berechnen. Man sieht übrigens auch hieraus, daß grundsätzlich die Reaktionsgeschwindigkeit von entscheidender Bedeutung für die Verbrennungsgeschwindigkeit sein muß[1]); Gleichung (1) wäre im Punkte Θ mit $QU = 0$ sinnlos. Leider kann man Θ bisher nicht vorausberechnen und auch die Einführung eines vernünftigeren T_z (das man am besten gar nicht mehr Entzündungstemperatur nennen sollte) durch Sachsse kann noch nicht als Lösung angesehen werden, solange es nicht gelingt, Ausgangsgleichungen aufzustellen, die der Einführung dieser Größe angepaßt sind. Eine Schwierigkeit besteht z. B. schon darin, daß Annahmen über $\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$ und über QU gemacht werden müssen (indirekt durch Einführung eines fiktiven T_z); da Gleichung (1) aber diese beiden Größen verknüpft, so muß bei solchen Annahmen immer erst gezeigt werden, daß sie miteinander verträglich sind.

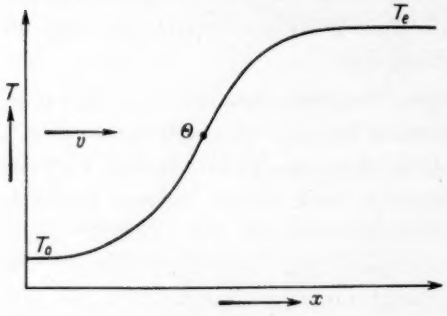


Fig. 1.

[1]) Das kommt auch durch Sachsses Rechnungen, allerdings entgegen dessen eigener Feststellung, zum Ausdruck; denn die von ihm benutzte fiktive „Entzündungstemperatur" T_z, bei der das Gemisch nach einer vorgegebenen Induktionszeit zünden soll, ist ja nichts anderes als die Einführung einer Aussage über die Geschwindigkeit der Reaktion.

Einer weiteren grundsätzlichen Frage, auf die schon mehrfach hingewiesen wurde[1]), gedenkt auch SACHSSE: der Mitwirkung der Diffusion neben der Wärmeleitung. Wir möchten dazu einige ergänzende Bemerkungen machen: Diffusion spielt nicht nur bei Kettenexplosion eine Rolle, sondern kann prinzipiell bei jeder stationären Explosion entscheidend werden, selbst bei solchen, wo man es überhaupt mit keinerlei Kettenreaktion zu tun hat. Die Brennzone bei einer stationären Explosion ist ein Gebiet, in dem auf sehr kurzem Abstand (ältere Schätzungen von MACHE ergaben Größenordnungen[2]) von $\sim 10^{-2}$ cm) nicht nur die Temperatur sich von einem Anfangs- zu einem Endwert, sondern auch die Konzentrationen sämtlicher Reaktionspartner und eventueller Zwischenprodukte über den gleichen Abstand entsprechend stark ändern.

Benutzen wir mit allem Vorbehalt 10^{-2} cm als angenäherte Dicke der Reaktionsschicht, so gibt es z. B. auch einen Diffusionsstrom von nicht abreagierten Molekeln aus dem Frischgas in die heiße Brennzone hinein, also nach vorn, der ganz beträchtlich werden kann; bei einer Anfangskonzentration im Frischgas von $\sim 10^{-5}$ Mol/cm^3 hätte man ein Konzentrationsgefälle von:

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} \sim 10^{-3} \text{ Mol/cm}^4.$$

Schätzt man die Diffusionskonstante der betreffenden Komponente zu ~ 1 cm^2 sec^{-1} (was für die hohen mittleren Temperaturen in der Flamme sehr niedrig ist), so ergibt sich ein Diffusionsstrom von:

$$D\left|\frac{\Delta c}{\Delta x}\right| = 10^{-3} \text{ Mol/cm}^2 \text{ sec}.$$

Ein Gasstrom der Geschwindigkeit 10^2 cm $\cdot$ sec^{-1} (entsprechend einer Flammengeschwindigkeit mittlerer Größe) würde durch die Querschnittseinheit von einem Stoff gleicher Ausgangskonzentration transportieren:

$$10^{-5} \cdot 10^2 = 10^{-3} \text{ Mol/cm}^2 \text{ sec}.$$

Das ist zufällig gerade die gleiche Menge. Man könnte in diesem Falle also als einen der vielen denkbaren idealen Grenzfälle auch postulieren: die ganze Flammengeschwindigkeit kommt dadurch zustande, daß infolge des enormen Temperatur- und Konzentrationsgefälles das Frischgas mit außerordentlicher Geschwindigkeit in das heiße reagierende Gas eindiffundiert und dort praktisch momentan abreagiert, womit gleichzeitig die Erhöhung der Brenngeschwindigkeit

[1]) LEWIS und v. ELBE, loc. cit. JOST, loc. cit. [2]) Wie sie auch SACHSSE verwendet.

durch Turbulenz mit erklärt wäre; maßgebend für die Geschwindigkeit soll die Diffusions- bzw. Mischgeschwindigkeit des Frischgases sein[1]). Dies sei nur nebenbei erwähnt.

Man sieht jedenfalls, die Vorgänge in einer dünnen Gasschicht, die durch die Brennfläche hindurchgeschoben wird, sind überhaupt nicht vergleichbar mit denen in einem Gas, das in einem erwärmten geschlossenen Gefäß unter Explosion abreagiert; es ist ja nicht einmal sicher, daß in einer Gasschicht, die man durch die Brennzone begleitet, am Ende auch nur irgendwelche der anfangs darin befindlichen Teilchen noch anzutreffen sind.

Umgekehrt, wie oben gezeigt, müssen nun aber auch in den heißen reagierenden Gasen vorhandene Atome und freie Radikale in das zuströmende, eventuell schon vorgewärmte Frischgas hineindiffundieren, und zwar wieder mit ungeheurer Geschwindigkeit. Betrachten wir etwa ein Beispiel (das in mancher Hinsicht mit der von Sachsse behandelten Methanverbrennung vergleichbar ist), wo bei einer Reaktionsendtemperatur von $\sim 2500°$ abs. die Produkte zu $^1/_3$ aus H_2O bestehen. Dieses ist dann soweit dissoziiert nach:

$$H_2O \rightleftarrows OH + {}^1/_2\, H_2,$$

daß etwa 2% der gesamten heißen Gase aus OH bestehen[2]); das ergibt eine OH-Konzentration von etwa 10^{-7} Mol/cm³. Mit dem gleichen Ansatz für die Dicke der Reaktionszone wie oben und einem geschätzten Wert von $\sim 10\ \mathrm{cm^2\,sec^{-1}}$ für die Diffusionsgeschwindigkeit der OH-Radikale bei hohen Temperaturen (gewonnen durch angenäherte Umrechnung des bekannten Wertes von H_2O in Luft bei Zimmertemperatur auf die hohen Temperaturen und verminderte Dichte) erhält man als Diffusionsstrom dieser Radikale:

$$D\left|\frac{\Delta c}{\Delta x}\right| \sim \frac{10^{-7}}{10^{-2}} \cdot 10\ \mathrm{Mol/cm^2\,sec} = 10^{-4}\ \mathrm{Mol/cm^2\,sec}.$$

Dieser Strom möge in das Frischgas bei einer Temperatur von $\sim 1600°$ abs. (ähnlich dem von Sachsse gewählten T_z) eindiffundieren, und wir vergleichen diesen Radikalstrom mit dem Strom der vom Frischgas (mit $\sim 30\ \mathrm{cm \cdot sec^{-1}}$ bei Zimmertemperatur) transportierten, bei 1600° abs. im Gleichgewicht vorhandenen O-Atome (in einer Gleichgewichtskonzentration von $\sim 5 \cdot 10^{-11}$ Mol/cm³); es ist dieser Strom der O-Atome $\sim 10^{-8}$ Mol/cm² sec. Vom Frischgas

[1]) Wobei wir uns darüber klar sind, daß dieser, wie jeder andere einseitige Ansatz nicht zutreffen kann. [2]) Ist freier H_2 vorhanden, so wird diese Dissoziation erheblich zurückgedrängt; dafür treten H-Atome auf.

werden also etwa um 4 Zehnerpotenzen weniger freie O-Atome durch die Querschnittseinheit mitgeführt, als ihm nach obigem OH-Radikale durch Diffusion zuströmen; selbst wenn die Aktivierungswärme der Reaktion von OH mit CH_4 um einiges höher wäre als der von O-Atomen mit CH_4 und wenn unsere Abschätzung für den Diffusionsstrom zu günstig wäre, so dürfte in Anbetracht der hohen Temperatur die Wirkung der eindiffundierten OH-Radikale keineswegs zu vernachlässigen sein, vielleicht sogar die der O-Atome weit überwiegen. Dazu kommen bei fetten Gemischen, wie sie SACHSSE anwandte, noch die aus gebildetem Wasserstoff abdissoziierten H-Atome; deren Konzentration wäre zwar kleiner, ihre Diffusionsgeschwindigkeit aber beträchtlich höher als die der OH-Radikale, so daß auch sie eventuell von Einfluß sein könnten.

Alles dies betrachten wir nicht als quantitative Rechnungen, sondern als Abschätzungen, die zeigen, daß gerade unter Voraussetzungen, wie man sie für reine Wärmevorgänge eingeführt hatte, Diffusionsvorgänge entscheidend sein können oder müssen. Gegen unsere Abschätzungen, wie gegen die vorliegenden Rechnungen über Wärmetheorie der Flammen ist natürlich einzuwenden: man darf Größen über Dicke der Reaktionszone, Temperatur- bzw. Konzentrationsgefälle nicht mehr oder weniger willkürlich von vornherein hineinstecken, sondern diese Größen müssen sich als Resultat der Rechnung ergeben. Unsere Überlegungen sollten darum nur zeigen, wie vorsichtig man mit einseitigen Ansätzen sein muß.

Die Grundgleichungen für exakte Rechnung sind nicht schwer anzugeben, die Formulierung des Energieprinzips nach (1) ist beizubehalten, dazu kommt die Kontinuitätsgleichung, ferner kommen hinzu Gleichungen für die Stationarität der Konzentrationen sämtlicher Teilchensorten (also sämtlicher Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte) von der Form:

$$-\nu_j U - \frac{\partial}{\partial x}(c_j v) + \frac{\partial}{\partial x}\left(D_j \frac{\partial c_j}{\partial x}\right) = 0; \quad j = 1, 2 \ldots, \tag{2}$$

die man wiederum durch Spezialisierung aus den bei DAMKÖHLER angeführten Gleichungen gewinnt, die aber auch schon von LEWIS und v. ELBE benutzt wurden; letztere haben nur Gleichung (1) auf eine nicht ganz unbedenklich erscheinende Weise eliminiert[1]). In (2)

[1]) Mit vereinfachenden Annahmen läßt sich zeigen, daß der Transport von Wärmeenergie durch Leitung und der von „chemischer Energie" durch Diffusion aus dem Frischgas im allgemeinen absolut von gleicher Größenordnung sind. Da-

bedeuten ν_j die stöchiometrische Umsatzzahl der Komponente j (vgl. DAMKÖHLER, loc. cit.); $-\nu_j U$ gibt den Zuwachs der Teilchen der Art j durch chemische Umsetzung; c_j ist die Konzentration der Teilchen j, $-\frac{\partial}{\partial x}(c_j v)$ ist die Zunahme der Konzentration an Teilchen j durch Strömung, in bekannter Weise schließlich $\frac{\partial}{\partial x}\left(D_j \frac{\partial c_j}{\partial x}\right)$ die Zunahme durch Diffusion mit dem Diffusionskoeffizienten D_j.

Mit der Aufstellung der Gleichungen ist noch nicht viel gewonnen, denn zu ihrer Lösung verlangen sie die Kenntnis sämtlicher eingehender Größen, insbesondere der Reaktionsgeschwindigkeitsgrößen. Gebraucht wird ein willkürfreies Verfahren, das es ermöglicht, Näherungslösungen für das System von Differentialgleichungen zu gewinnen, insbesondere etwa erlaubt, rückwärts aus gemessenen Flammengeschwindigkeiten Aussagen über Reaktionsgeschwindigkeiten zu gewinnen. Empirisch ist natürlich der geeignetste Weg der, bei solchen Reaktionen, deren Mechanismus sicher geklärt ist, Flammengeschwindigkeiten zu messen. Gerade im Fall des Methans scheinen uns aber die reaktionskinetischen Unterlagen von NORRISH noch nicht ausreichend, und insbesondere ist noch kein Weg gezeigt zu einer willkürfreien Verwendung.

Wenn wir zum Schluß noch auf die, auch von SACHSSE erwähnte, Möglichkeit der Mitwirkung der bei Energieübertragung durch Stöße beobachteten Effekte (Schalldispersion) eingehen (auf die übrigens schon mehrfach hingewiesen wurde[1]), so tun wir das aus folgendem Grunde: bei den allerschnellsten Verbrennungsvorgängen, den Detonationen, deren Geschwindigkeit um über 3 Zehnerpotenzen größer ist als die der ruhigen Verbrennung, ist bisher keine Beobachtung bekannt geworden, die zu ihrer Deutung der Heranziehung derartiger Effekte bedurft hätte (es sei denn, man versucht den „Spin" damit zu erklären); das ist immerhin auffallend. Man wird daher vorsichtig sein müssen, wenn man Auswirkungen dieser Phänomene auf die Geschwindigkeit gewöhnlicher Flammen sucht.

---

mit ergibt sich das Verfahren von LEWIS und ELBE als immerhin besser begründete Näherung als die gänzliche Vernachlässigung der Diffusion.

[1]) LEWIS und v. ELBE, J. chem. Physics **3** (1935) 63. JOST, loc. cit. BONHOEFFER, Z. Elektrochem. **42** (1936) 449.

Hannover, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Untersuchung am System MgO|Wasser.

Von

Robert Jagitsch.

(Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium, Wien.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 11. 37.)

Die Bewässerung von MgO wurde gravimetrisch und nach der Hahnschen Emaniermethode untersucht. Beide Methoden führen zu dem gleichen Ergebnis. Die Bewässerung läßt sich durch die Beziehung $dc/dt = k \cdot (c_e - c_t)$ wiedergeben. Der Vorgang zerfällt in zwei Abschnitte: eine rasche oberflächliche Wasseraufnahme von etwa 1·4% Wasser und eine langsamere, welche bei einem durch Erhitzen von Magnesiumhydroxyd auf 640° C hergestellten MgO mit einer Halbwertszeit von etwa 430 Minuten zur Verbindung $MgO \cdot \frac{3}{2} H_2O$ führt. Aus der rasch verlaufenden ersten Wasseraufnahme wird auf eine Oberflächenentwicklung von etwa $4{\cdot}5 \cdot 10^5$ cm² pro Gramm MgO geschlossen.

Die Temperatur der Vorbehandlung des MgO beeinflußt durch verschieden weitgehende Alterung des Präparates stark die Geschwindigkeit der Wiederbewässerung.

Die konzentrierte Lösung von Magnesiumnitrat, Merck p. a., wurde mit konzentriertem Ammoniak versetzt, der entstehende Niederschlag abgesaugt, kalt mit konzentriertem NH_3 ausgewaschen, in eine Lösung von 10^{-5} g Radiothornitrat[1]) in 20 cm³ Wasser eingerührt und die Suspension zur Trockene eingedampft. Wie es sich zeigte, schlug sich dabei das Radiothornitrat homogen auf dem Magnesiumhydroxyd nieder. Dieses Präparat wurde bis zur weiteren Verwendung in feuchter (16 mm H_2O-Druck), von CO_2 befreiter Luft aufbewahrt.

Eine Probe dieses Magnesiumpräparates wurde durch Erhitzen in einem elektrischen Ofen entwässert und dann ein Teil des Oxyds unter fortlaufender Kontrolle des Emaniervermögens durch Überleiten eines CO_2-freien, mit Wasserdampf bei 20° C gesättigten Luftstroms wieder bewässert.

Der Luftstrom führte die aus dem Präparat tretende Thoremanation, welche aus dem Radiothor über sein Folgeprodukt Thor X ge-

[1]) Ich danke auch an dieser Stelle der Auergesellschaft, Berlin, für die freundliche Überlassung des Radiothornitrats.

bildet wird, über ein Chlorcalciumtrockenrohr zu einem Elektroskop. Die jeweils gemessene Aktivität, das relative Emaniervermögen (EV) des Präparates gibt Aufschluß über Zustand und Veränderung des untersuchten Stoffes[1]).

Ein anderer Teil des vorerhitzten Oxyds wurde ebenfalls wie beschrieben bewässert, von Zeit zu Zeit eine Probe entnommen und die Wasseraufnahme gewichtsanalytisch bestimmt.

EV-Zeitkurve der Bewässerung von Magnesiumoxyd.

MgO, erhalten durch Entwässern des Hydroxyds bei 640° C, wurde wie beschrieben mit Wasserdampf zur Reaktion gebracht und die Größe des Emaniervermögens dabei fortlaufend gemessen. Dabei

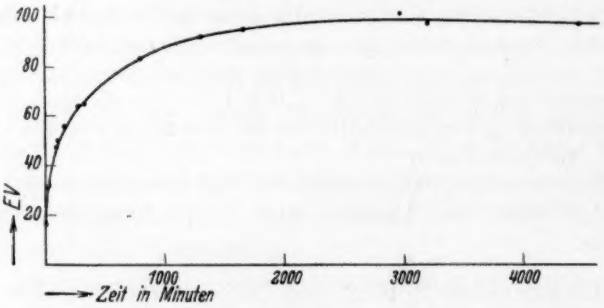


Fig. 1.

zeigte es sich, das das EV im Verlaufe der Hydratation von geringen Anfangswerten, welche für das geglühte Oxyd charakteristisch sind, erheblich anstieg: Augenscheinlich erfolgt während der Bewässerung eine beträchtliche Auflockerung des Präparates, wodurch ein größerer Bruchteil der Emanationsatome aus dem Präparat nach außen gelangen kann. Fig. 1 gibt die Versuchsergebnisse graphisch wieder.

Die korrigierten und mit EV gleich 100 umgerechneten jeweiligen Aktivitätswerte als Ordinaten wurden gegen die Zeit als Abszisse aufgetragen. Eine Deutung des Vorganges und eine mathematische Auswertung der Ergebnisse folgen aus der logarithmischen Darstellung.

Wie Fig. 2 zeigt, zerfällt der Vorgang in zwei Abschnitte[2]): zuerst nimmt das EV sehr rasch zu, später zeigt das allmähliche An-

[1]) Vgl. die zahlreichen Arbeiten von O. Hahn und Mitarbeitern. [2]) O. Hahn und M. Biltz, Z. physik. Chem. **126** (1927) 323.

steigen eine langandauernde Wechselwirkung an. Beide Vorgänge lassen sich durch die Beziehung

$$\log (EV_e - EV_t) = kt + \text{const}$$

wiedergeben. Offenbar handelt es sich bei dem ersten Vorgang um die oberflächliche Bewässerung. Der zweite, weniger rasche EV-Anstieg, welcher die vollständige Hydratbildung wiedergibt, vollzieht sich mit einer Halbwertszeit von 430 Minuten. Aus Fig. 3, welche den ersten Teil der Bewässerung deutlicher wiedergibt, lesen wir eine Halbwertszeit von 20 Minuten für den Oberflächenvorgang ab.

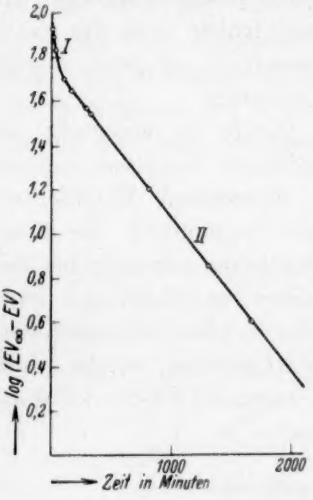


Fig. 2.

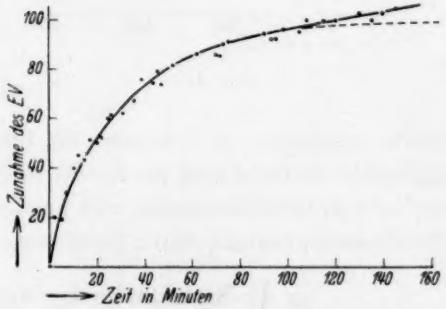


Fig. 3.

Gewichtsanalytische Bestimmung der Bewässerungsgeschwindigkeit.

Magnesiumhydroxyd wurde durch Erhitzen auf 640° C entwässert. Über das Oxyd wurde ein feuchter Luftstrom geleitet und die vom Präparat im Laufe der Zeit aufgenommene Wassermenge gravimetrisch bestimmt. Die Analysen ergaben folgende Werte[1]):

Dauer der Bewässerung in Minuten	% H_2O	Dauer der Bewässerung in Minuten	% H_2O
20	2·4	400	18·9
60	4·7	820	29·8
70	5·0	1380	35·1
120	7·7	2700	40·4
200	11·4	4080	40·0
340	16·9		

[1]) Vgl. O. F. Hüttig und W. Frankenstein, Z. anorg. allg. Chem. **185** (1929) 403.

Die Bewässerung des vorliegenden Oxyds ist mit einem Wassergehalt von etwa 40%, entsprechend einer Zusammensetzung von $MgO \cdot \frac{3}{2} H_2O$ beendet. Diesem Grenzwert strebt die Wasseraufnahme nach der Beziehung $dH_2O/dt = k \cdot (H_2O_e - H_2O_t)$ zu, wie Fig. 4 zeigt.

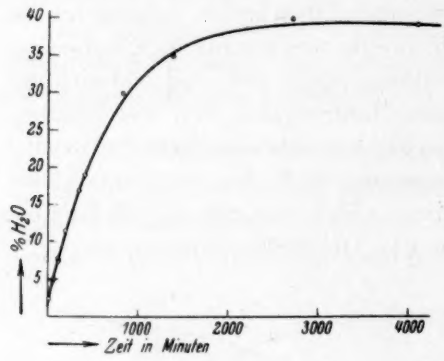


Fig. 4.

Die Halbwertszeit ist, wie bereits früher nach der Emaniermethode gefunden wurde, 430 Minuten.

Damit ist eindeutig die Möglichkeit bewiesen, mittels der Hahnschen Emaniermethode zahlenmäßig die Konzentrationsänderungen bei Reaktionen, an denen sich feste Stoffe beteiligen, zu erfassen: die Größe der Bewässerungsgeschwindigkeit ist direkt durch die Größe von dEV/dt gegeben, welche durch einfache Aktivitätsmessung viel bequemer bestimmt werden kann als die Wasseraufnahme durch Gewichtsanalyse[1]).

Hydratation der Oxydoberfläche.

Der erste Teil der H_2O-Zeitkurve gehorcht nicht der Beziehung erster Ordnung, vielmehr ist der Wassergehalt in den ersten 2 Stunden der Bewässerungsdauer proportional. Es zeigt sich also auch hier ein geringer Oberflächeneffekt.

[1]) Eine Prüfung der Ergebnisse der Emaniermethode durch andere Untersuchungsmethoden ist jedoch unerläßlich, z. B. ist eine Aussage über die Reaktionsprodukte, wie sie vom Verfasser in Mh. Chem. **68** (1936) 224 gemacht wurde, nicht möglich. Mittels der Emaniermethode kann lediglich die Tatsache einer Wechselwirkung festgestellt werden.

Ebenso wichtig ist eine analytische Kontrolle der Verunreinigungen indizierter Präparate. Diese bewirken im Verlaufe einer Wechselwirkung mit dem Präparat eventuell eine EV-Unstetigkeit. So wurde z. B. in Mh. Chem. **68** (1936) 223 auf eine Umwandlung von α-Quarz in Tridymit geschlossen, während der EV-Abfall auf ganz geringe Mengen von Na_2CO_3 zurückzuführen war. Tatsächlich ist eine Umwandlung in Tridymit bei den gegebenen Bedingungen ausgeschlossen.

Eine vom Verfasser in Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 339 mitgeteilte Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von SiO_2 mit CaO oberhalb 900° C dürfte daher auf eine Beschleunigung der Reaktion infolge der raschen Zersetzung des $CaCO_3$ zurückzuführen sein.

Fig. 5 zeigt die Bewässerung der Oxydoberfläche deutlicher als Fig. 4 und gibt die Möglichkeit, Schlüsse über die Größe der Oberflächenentwicklung zu ziehen. Wird nämlich die Kurve bis zur Ordinatenachse verlängert, so schneidet sie dieselbe nicht im Koordinatennullpunkt, sondern etwa beim Werte 1·4% H_2O. Dieser Wassergehalt kann, nicht streng aber mit einiger Näherung, als das vom Präparat schlagartig aufgenommene Wasser angesehen werden.

Daß diese Annahme gemacht werden kann, folgt aus der Art, wie obige Wassergehalt-Zeitkurve erhalten wurde: Das MgO wurde durch Erhitzen des Hydroxyds auf 640° C erhalten; nach dem Entfernen aus dem elektrischen Ofen wurden kleine Proben desselben

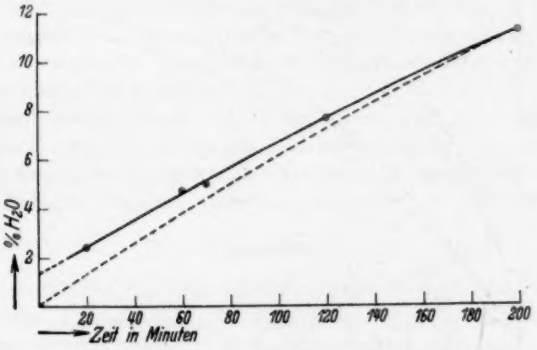


Fig. 5.

in mehrere Porzellanschiffchen in dünner Schicht ausgebreitet und längstens 2 Minuten nach der Entnahme aus dem Ofen — welche Zeit zum Abkühlen der geringen Substanzmenge auf Zimmertemperatur genügt — mit dem Wasser zur Reaktion gebracht. Ein Teil des Bewässerungsproduktes wurde in ein trockenes Schiffchen gebracht, gewogen, dann bei 640° C unter denselben Bedingungen wie vorher entwässert und wieder gewogen. Auf diese Weise wurde die vom Präparat tatsächlich aufgenommene Menge Wasser bestimmt.

Wenn diese 1·4% H_2O als von der Oxydoberfläche bei Beginn der Bewässerung adsorbiertes Wasser aufgefaßt werden dürfen und der Platz, den eine H_2O-Molekel beansprucht, mit etwa 10^{-15} cm² angenommen wird, so berechnet sich die Oberfläche von 1 g des vorliegenden MgO mit $4{\cdot}5 \cdot 10^5$ cm². Tatsächlich wird die Oberfläche des

Oxyds beträchtlich kleiner sein, da eine Kondensation des Wassers in den Kapillaren des Pulvers einen zu hohen Wert vortäuscht[1]).

Alterung des Oxyds durch Erhitzung.

Die Temperatur der Entwässerung des Magnesiumpräparates zeigt einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Wiederbewässerung und auf die Menge des aufgenommenen Wassers.

MgO wurde aus dem Hydroxyd durch 1 stündiges Erhitzen auf 500°, 640°, 850° bzw. 1040° C erhalten. Die Halbwertszeiten der Oberflächenbewässerung betragen 17, 20, 37 bzw. 47 Minuten, wie Fig. 6 zeigt.

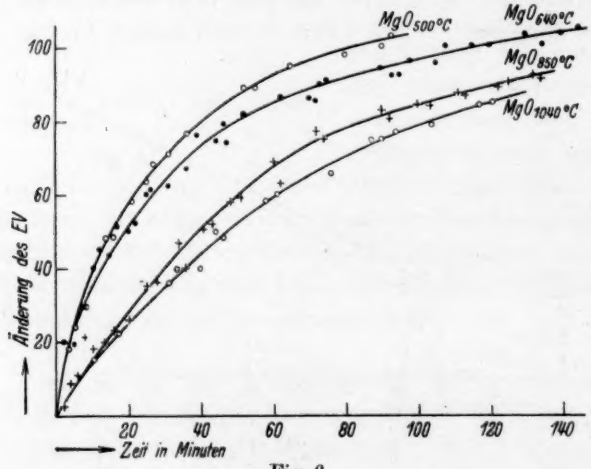


Fig. 6.

Obwohl sich diese Zahlen untereinander nur qualitativ vergleichen lassen, kann man daraus immerhin auf beträchtliche Unterschiede in Energieinhalt und Oberflächenausbildung verschieden stark gealterter Magnesiumoxydproben schließen[2]).

Ebenso groß sind die Unterschiede der aufgenommenen Wassermengen: während ein bei 640° C entwässertes *Mg*-Hydroxyd im Verlaufe der Zeit wieder 40% Wasser aufnahm, zeigte das auf 1040° C erhitzte *MgO* nur mehr eine Aufnahme von maximal 13·1% Wasser.

Herrn Prof. Dr. H. Mark möchte ich auch an dieser Stelle für alle Förderung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

[1]) G.-M. Schwab und A. Schultes, Z. angew. Ch. **45** (1932) 341. A. Schleede, M. Richter und W. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935) 49. [2]) Vgl. G. F. Hüttig und W. Frankenstein, loc. cit.; ferner die Arbeiten von Fricke und Mitarbeitern.

Zur Dissoziation der Benzoesäure in Äthylalkohol.

Von

H. Varsila.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 8. 11. 37.)

Die Dissoziationskonstante der Benzoesäure in verschiedenen *NaCl*-haltigen Äthylalkohollösungen wird aus der Pufferkapazität bestimmt. Die Dissoziationskonstante nimmt stark ab beim Vermindern des Elektrolytgehaltes.

Die Veränderung der Aktivitätsverhältnisse wird mit der gemäß der Theorie von DEBYE und HÜCKEL berechneten Veränderung verglichen. Mit Hilfe der erhaltenen Werte werden die thermodynamische Dissoziationskonstante ($K_{0,A}$) und der mittlere Ionendurchmesser (a) nach der Formel von GRONWALL, LA MER und SANDVED berechnet. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß es unmöglich ist, die Veränderung der Aktivitätskoeffizienten nach der gewöhnlichen DEBYE-HÜCKELschen Formel zu erklären.

Die Dissoziationskonstante der Benzoesäure wird auch ohne Elektrolytzusatz bestimmt. Bei äußerst kleinen Ionenstärken kann $K_{C,A}$ nach der DEBYE-HÜCKELschen Grenzgeraden extrapoliert werden, und dieser Wert stimmt mit dem in den *NaCl*-haltigen Lösungen erhaltenen überein.

Einleitung.

Die Dissoziation der Säuren und Basen ist von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängig. Zur Untersuchung dieser Beziehung sollen die Dissoziationskonstanten in verschiedenen Gemischen von zwei hinsichtlich ihrer Dielektrizitätskonstanten stark voneinander abweichenden Lösungsmitteln bestimmt werden. Zu diesem Zweck geeignete Lösungsmittel sind z. B. Wasser ($D = 80{\cdot}37$) und Äthylalkohol ($D = 25{\cdot}00$), weil die Dielektrizitätskonstanten auch in Wasser-Äthylalkohol-Gemischen bekannt sind[1]). Anderseits sind die Dissoziationskonstanten auch von der Ionenstärke der Lösung abhängig, denn bei Änderung der Elektrolytkonzentration ändern sich die Aktivitätsverhältnisse der Lösung.

Im folgenden werden Bestimmungen der Dissoziationskonstante von Benzoesäure bei verändertem *NaCl*-Gehalt in beinahe absolutem Äthylalkohol mitgeteilt. Die Konstanten wurden aus der Titrierkurve nach der von KILPI entwickelten Methode ermittelt[2]).

[1]) ÅKERLÖF, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 4130. [2]) KILPI, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 116. KILPI und VARSILA, ebenda S. 428. KILPI und MERETOJA, ebenda S. 443. Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 427 sei bemerkt, daß der zweite der Autoren VARSILA heißt (statt WARSILA).

Die Abhängigkeit der Dissoziationskonstante von der Elektrolytkonzentration und die thermodynamische Dissoziationskonstante der Benzoesäure.

Zwischen der thermodynamischen und Konzentrationsdissoziationskonstante gilt folgende Gleichung:

$$K_{O,A} = \frac{K_A \cdot f_H \cdot f_A}{f_u}, \tag{1}$$

in der $K_{O,A}$ die thermodynamische, K_A die Konzentrationsdissoziationskonstante und f_H, f_A und f_u die Aktivitätskoeffizienten von Wasserstoffion, Säureanion und undissoziierter Säure sind. K_A steht also in bestimmter Beziehung zu den Aktivitätskoeffizienten, weil $K_{O,A}$ in demselben Lösungsmittel eine wahre von der Ionenstärke der Lösung unabhängige Konstante ist. Wenn die negativen Logarithmen von $K_{O,A}$ und K_A mit $p_{K_{O,A}}$ und p_{K_A} bezeichnet werden, geht die Gleichung (1) über in:

$$p_{K_A} = p_{K_{O,A}} + \log f_H + \log f_A - \log f_u. \tag{2}$$

Die Abhängigkeit der Ionenaktivität von der Elektrolytkonzentration kann nach der Theorie von DEBYE und HÜCKEL dargestellt werden[1]). Diese Theorie enthält jedoch bei ihrer mathematischen Ableitung Annäherungen, die in vielen Fällen schon bei sehr kleinen Elektrolytkonzentrationen zu großen Abweichungen führen können. Exakter gilt dann die von GRONWALL, LA MER und SANDVED abgeleitete Formel, die mit Berücksichtigung der höheren Potenzen des Potentials in der Reihenentwicklung der elektrischen Dichte entwickelt worden ist[2]). Für uni-univalente Elektrolyte hat diese Formel folgende Form:

$$\left.\begin{aligned} -\log f = {} & \frac{3{\cdot}607 \cdot 10^4}{TD} \cdot \frac{1}{10^8 \cdot a} \cdot \frac{x}{1+x} \\ & - \frac{1{\cdot}991 \cdot 10^{12}}{(TD)^3} \cdot \frac{1}{(10^8 \cdot a)^3} \cdot 10^3 \cdot [\tfrac{1}{2} X_3(x) - 2\, Y_3(x)] \\ & - \frac{5{\cdot}493 \cdot 10^{20}}{(TD)^5} \cdot \frac{1}{(10^8 \cdot a)^5} \cdot 10^5 \cdot [\tfrac{1}{2} X_5(x) - 4\, Y_5(x)]. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

$$x = \frac{50{\cdot}30}{\sqrt{TD}} \cdot 10^8 \cdot a \sqrt{c}.$$

Hierin sind f der mittlere Aktivitätskoeffizient der Ionen, T die abs. Temperatur, D die Dielektrizitätskonstante der Lösung, a der mittlere Durchmesser sämtlicher in der Lösung befindlichen Ionen in Zenti-

[1]) P. DEBYE und E. HÜCKEL, Physik. Z. **24** (1923) 185. [2]) GRONWALL, LA MER und SANDVED, Physik. Z. **29** (1928) 358.

meter und c die Elektrolytkonzentration in Molen pro Liter Lösung. Die Werte der Ausdrücke $X_3(x)$, $Y_3(x)$, $X_5(x)$ und $Y_5(x)$ sind von GRONWALL, LA MER und SANDVED tabellarisch dargestellt worden[1]). Bei kleiner Elektrolytkonzentration kann man annehmen, daß die Dielektrizitätskonstante der Lösung gleich der des Lösungsmittels ist. Die Dielektrizitätskonstante des als Lösungsmittel angewendeten Äthylalkohols, dessen Wassergehalt 0·33% war, wurde nach den von ÅKERLÖF bestimmten Werten interpoliert[2]). Gemäß der Gleichung (3) ergibt sich für uni-univalente Elektrolyte bei $T=293$ und $D=25{\cdot}13$:

$$\left.\begin{aligned} -\log f = {} & 2{\cdot}872\,\frac{\sqrt{c}}{1+0{\cdot}586\cdot 10^{8}\,a\sqrt{c}} \\ & -4{\cdot}988\cdot\frac{1}{(10^{8}a)^{3}}\cdot 10^{3}\cdot[\tfrac{1}{2}X_3(x)-2\,Y_3(x)] \\ & -25{\cdot}383\cdot\frac{1}{(10^{8}a)^{5}}\cdot 10^{5}\cdot[\tfrac{1}{2}X_5(x)-4\,Y_5(x)]. \\ x = {} & 0{\cdot}586\cdot 10^{8}\,a\sqrt{c}. \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Mit der Annahme, daß f_u bei kleinen Elektrolytkonzentrationen unveränderlich und gleich Eins ist, folgt aus den Gleichungen (2) und (4):

$$\left.\begin{aligned} p_{K_A} = p_{K_{0,A}} + 2\cdot\log f = {} & p_{K_{0,A}} - 5{\cdot}744\cdot\frac{\sqrt{c}}{1+0{\cdot}586\cdot 10^{8}\,a\cdot\sqrt{c}} \\ & +9{\cdot}976\cdot\frac{1}{(10^{8}a)^{3}}\cdot 10^{3}\cdot[\tfrac{1}{2}X_3(x)-2\,Y_3(x)] \\ & +50{\cdot}766\cdot\frac{1}{(10^{8}a)^{5}}\cdot 10^{5}\cdot[\tfrac{1}{2}X_5(x)-4\,Y_5(x)]. \\ x = {} & 0{\cdot}586\cdot 10^{8}\,a\sqrt{c}. \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

In dieser Gleichung treten drei Größen p_{K_A}, $p_{K_{0,A}}$ und a auf, von denen p_{K_A} durch Messungen bestimmt werden kann und $p_{K_{0,A}}$ und a unbekannt sind. Diese Unbekannten wurden mit Hilfe der bei verschiedenen *NaCl*-Konzentrationen gemessenen p_{K_A}-Werte von Benzoesäure nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. So erhielt man für $p_{K_{0,A}}$ 10·176 und für a $1{\cdot}88\cdot 10^{-8}$ cm. Durch Einführen dieser Werte in die Gleichung (5) können die Dissoziationskonstanten der Benzoesäure bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen berechnet werden.

In der nachstehenden Tabelle sind sowohl die gemessenen als die berechneten Werte von p_{K_A} angegeben.

[1]) GRONWALL, LA MER und SANDVED, loc. cit. S. 383. [2]) ÅKERLÖF, loc. cit. S. 4130.

Tabelle 1.

$c_{C_6H_5COOH}$	c_{NaCl}	$\mu \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{\mu} \cdot 10^{-2}$	p_{K_A} gem.	p_{K_A} ber.	Δp_{K_A}
0·05	$1 \cdot 10^{-4}$	1·17	1·08	10·110	10·094	+0·016
0·05	$2 \cdot 10^{-4}$	2·16	1·47	10·073	10·056	+0·017
0·05	$5 \cdot 10^{-4}$	5·14	2·27	9·967	9·973	−0·006
0·05	$1 \cdot 10^{-3}$	10·14	3·18	9·847	9·868	−0·021
0·05	$2 \cdot 10^{-3}$	20·08	4·48	9·693	9·708	−0·014
0·05	$5 \cdot 10^{-3}$	49·97	7·07	9·402	9·390	+0·012
0·05	$8{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	87·66	9·36	9·152	9·138	+0·014

Die Konzentration der Benzoesäure im Anfang der Titration war in allen Messungen 0·05. Bei der größten *NaCl*-Konzentration von $8{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$ war die Lösung gesättigt an *NaCl*. μ stellt die totale Ionenstärke am Äquivalenzpunkt der Verdrängungstitration von Benzoesäure dar. Bei uni-univalenten Elektrolyten ist diese gleich der totalen Elektrolytkonzentration. In der letzten Kolumne der Tabelle sind die Differenzen der gemessenen und berechneten p_{K_A}-Werte angegeben. In Anbetracht der sehr starken Veränderung der Dissoziationskonstante mit dem Elektrolytgehalt ist die Übereinstimmung der Theorie mit den experimentellen Ergebnissen recht gut.

Die Dissoziationskonstante der Benzoesäure wurde auch ohne Elektrolytzusatz bestimmt, obgleich die Titrationen wegen der sehr geringen Leitfähigkeit der Lösung schwierig auszuführen waren. Beim Weglassen späterer Glieder in der Gleichung (5) erhält man, wenn der mittlere Ionendurchmesser $a = 0$ angenommen wird:

$$p_{K_{0,A}} = p_{K_A} + 5{\cdot}744 \sqrt{c}. \tag{6}$$

Dies ist die Gleichung der DEBYE- und HÜCKELschen Grenzgeraden, nach welcher $p_{K_{0,A}}$ von den bei äußerst kleinen Ionenstärken gemessenen p_{K_A}-Werten extrapoliert werden kann. In der Tabelle 2 sind die in den reinen Benzoesäurelösungen gemessenen p_{K_A}-Werte und die nach der Gleichung (6) extrapolierten $p_{K_{0,A}}$-Werte angegeben:

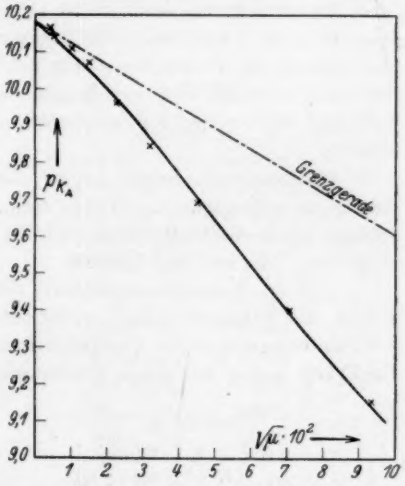
Tabelle 2.

$c_{C_6H_5COOH}$	$\mu \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{\mu} \cdot 10^{-2}$	p_{K_A} gem.	$p_{K_{0,A}}$ extrapol.
0·05	0·17	0·41	10·166	10·190
0·05	0·26	0·51	10·144	10·173
			Mittel:	10·182

Die Übereinstimmung dieses Mittelwertes mit dem in den *NaCl*-haltigen Lösungen erhaltenen Wert $p_{K_{0,A}} = 10{\cdot}176$ ist gut. Alle Messungen wurden bei 20° ausgeführt.

In der nachstehenden Figur ist der Verlauf des p_{K_A} in seiner Abhängigkeit von $\sqrt{\mu}$ für $a = 1{\cdot}88 \cdot 10^{-8}$ cm und für $p_{K_{0,A}} = 10{\cdot}176$ dargestellt. Die Punkte der Figur stellen die gemessenen Werte dar.

Besonders interessant an dieser Figur ist, daß die p_{K_A}-Kurve unterhalb der gestrichelt gezeichneten DEBYE- und HÜCKELschen Grenzgeraden liegt. Aus den zwei ersten Gliedern auf der rechten Seite der Gleichung (5) geht hervor, daß diese Kurve sich nach der Theorie von DEBYE und HÜCKEL mit allen positiven Werten für a oberhalb der Grenzgeraden befinden sollte. Daraus folgt, daß es unmöglich ist, die experimentellen Ergebnisse nach dieser Formel zu erklären.



Als einen wahrscheinlichen $p_{K_{0,A}}$-Wert von Benzoesäure kann aus allen in 99·67 %igem Äthylalkohol ausgeführten Messungen bei 20° das Mittel 10·18 angesehen werden. Bei Berücksichtigung der potentiometrischen Meßgenauigkeit von 0·05 mV und der von anderen Umständen verursachten Meßfehler kann man die Schlußfolgerung ziehen, daß der mittlere Fehler dieses Wertes nicht 0·01 übersteigt. Für $K_{0,A}$ berechnet sich also $6{\cdot}6 \cdot 10^{-11}$. Dieser Wert liegt zwischen den früher von GOLDSCHMIDT und LARSSON erhaltenen Werten für K_A. GOLDSCHMIDT hat die Dissoziationskonstante der Benzoesäure in 100 %igem Alkohol bei 25° mittels der Leitfähigkeitsmethode bestimmt und den Wert 10·43 für p_{K_A} bekommen[1]). LARSSON hat in absolutem Alkohol mittels potentiometrischer Messungen bei 25° den Wert 10·13 erhalten[2]). Genauere Vergleichung der Resultate ist unmöglich, weil die Messungen nicht in ganz demselben Lösungsmittel und nicht bei derselben Temperatur ausgeführt worden sind.

[1]) GOLDSCHMIDT, Z. physik. Chem. **99** (1921) 143. [2]) LARSSON, Untersuchungen über die elektrolytische Dissoziation einiger Elektrolyte in äthylalkoholischer Lösung. Lund. 1924; zitiert nach KOLTHOFF: Säure-Basenindikatoren S. 107.

Die Messungen.

Der als Lösungsmittel angewendete Alkohol wurde nicht vollständig entwässert, sondern enthielt nach der Destillation aus schwefelsäurehaltiger Lösung 0·33 Gew.-% Wasser. Die als Titrierlösungen angewendeten Chlorwasserstoffsäure- und Natrium-Alkoholatlösungen waren auf die früher beschriebene Weise hergestellt worden[1]). Benzoesäure (C_6H_5COOH) war von Fraenkel & Landau „zur Analyse".

Die Pufferkapazität wurde durch Messen des maximalen Potentialsprunges einer Wasserstoffelektrode beim Zufügen von Natrium-Alkoholatlösung zu Benzoesäurelösung bestimmt. Weil der Potentialsprung am Äquivalenzpunkt sich in diesem Fall steil verändert, muß man mit sehr verdünnten Titrierflüssigkeiten arbeiten. Auch dann soll die Titrierlösung tropfenweise zugefügt werden, um die Potentialsprungkurve so flach zu bekommen, daß es möglich ist, das Maximum graphisch zu bestimmen. Die angewendete Wasserstoffelektrode und die Meßinstrumente waren dieselben wie in den früheren Messungen mit Essigsäure[2]). Das Potential beruhigte sich noch langsamer als in Essigsäurelösungen, aber die Resultate sind vollkommen reproduzierbar, wie die mehrmals wiederholten Titrationen zeigten.

Alle Messungen wurden bei 20° ausgeführt. Die Tropfengröße der als Titrierflüssigkeit angewendeten 0·00460 norm. HCl-Lösung war 0·01 cm³ und die der 0·00457 norm. $NaOC_2H_5$-Lösung 0·0075 cm³. Die Bezeichnungsweise in den nachstehenden Tabellen ist folgende:

c_a ist die Anfangskonzentration der Benzoesäure in Molen pro Liter Lösung und v_a das Anfangsvolumen. c_e bedeutet die Konzentration und v_e das Volumen am Äquivalenzpunkt der Verdrängungstitration. t gibt die Tropfenzahl der Titrierflüssigkeit und μ die totale Ionenstärke am Äquivalenzpunkt an.

Tabelle 3.

$c_a = 0{\cdot}05$; $c_e = 0{\cdot}0498$.
$v_a = 30$ cm³; $v_e = 30{\cdot}13$ cm³.
$\sqrt{\mu} = 0{\cdot}41 \cdot 10^{-2}$.

t	Meßflüssigkeit	E	ΔE
10	HCl	504·7	
			4·5
1	$NaOC_2H_5$	509·2	
			6·4
2	$NaOC_2H_5$	515·6	
			7·5
3	$NaOC_2H_5$	523·1	
			7·8
4	$NaOC_2H_5$	530·9	
			7·4
5	$NaOC_2H_5$	538·3	
			6·3
6	$NaOC_2H_5$	544·6	

$\Delta E_{max.} = 7{\cdot}8$ mV.
$K_A = 6{\cdot}83 \cdot 10^{-11}$.
$p_{K_A} = 10{\cdot}166$.

Tabelle 4.

$c_a = 0{\cdot}05$; $c_e = 0{\cdot}0497$.
$v_a = 30$ cm³; $v_e = 30{\cdot}18$ cm³.
$\sqrt{\mu} = 0{\cdot}51 \cdot 10^{-2}$.

t	Meßflüssigkeit	E	ΔE
16	HCl	509·4	
			3·0
1	$NaOC_2H_5$	512·4	
			6·3
2	$NaOC_2H_5$	518·7	
			7·5
3	$NaOC_2H_5$	526·2	
			7·4
4	$NaOC_2H_5$	533·6	
			6·4
5	$NaOC_2H_5$	540·0	

$\Delta E_{max.} = 7{\cdot}6$ mV.
$K_A = 7{\cdot}18 \cdot 10^{-11}$.
$p_{K_A} = 10{\cdot}144$.

[1]) Kilpi und Varsila, Z. physik. Chem. **177** (1936) 434. [2]) Kilpi und Varsila, loc. cit. S. 435.

Tabelle 5.

$c_a = 0{\cdot}05$; $c_e = 0{\cdot}0498$.
$v_a = 30$ cm³; $v_e = 30{\cdot}12$ cm³.
$c_{NaCl} = 1 \cdot 10^{-4}$; $\sqrt{\mu} = 1{\cdot}08 \cdot 10^{-2}$.

t	Meßflüssigkeit	E	ΔE
10	HCl	508·8	
			9·5
2	$NaOC_2H_5$	518·3	
			6·7
3	$NaOC_2H_5$	525·0	
			7·3
4	$NaOC_2H_5$	532·3	
			6·5
5	$NaOC_2H_5$	538·8	
			5·2
6	$NaOC_2H_5$	544·0	

$\Delta E_{max.} = 7{\cdot}3$ mV.
$K_A = 7{\cdot}77 \cdot 10^{-11}$.
$p_{K_A} = 10{\cdot}110$.

Tabelle 6.

$c_a = 0{\cdot}05$; $c_e = 0{\cdot}0498$.
$v_a = 30$ cm³; $v_e = 30{\cdot}13$ cm³.
$c_{NaCl} = 2 \cdot 10^{-4}$; $\sqrt{\mu} = 1{\cdot}47 \cdot 10^{-2}$.

t	Meßflüssigkeit	E	ΔE
10	HCl	500·1	
			4·6
1	$NaOC_2H_5$	504·7	
			5·3
2	$NaOC_2H_5$	510·0	
			6·0
3	$NaOC_2H_5$	516·0	
			6·7
4	$NaOC_2H_5$	522·7	
			6·9
5	$NaOC_2H_5$	529·6	
			6·3
6	$NaOC_2H_5$	535·9	

$\Delta E_{max.} = 7{\cdot}0$ mV.
$K_A = 8{\cdot}46 \cdot 10^{-11}$.
$p_{K_A} = 10{\cdot}073$.

Tabelle 7.

$c_a = 0{\cdot}05$; $c_e = 0{\cdot}0498$.
$v_a = 30$ cm³; $v_e = 30{\cdot}10$ cm³.
$c_{NaCl} = 5 \cdot 10^{-4}$; $\sqrt{\mu} = 2{\cdot}27 \cdot 10^{-2}$.

t	Meßflüssigkeit	E	ΔE
8	HCl	511·8	
			5·0
1	$NaOC_2H_5$	516·8	
			5·8
2	$NaOC_2H_5$	522·6	
			6·2
3	$NaOC_2H_5$	528·8	
			5·7
4	$NaOC_2H_5$	534·5	

$\Delta E_{max.} = 6{\cdot}2$ mV.
$K_A = 1{\cdot}08 \cdot 10^{-10}$.
$p_{K_A} = 9{\cdot}967$.

Tabelle 8.

$c_a = 0{\cdot}05$; $c_e = 0{\cdot}0498$.
$v_a = 30$ cm³; $v_e = 30{\cdot}13$ cm³.
$c_{NaCl} = 1 \cdot 10^{-3}$; $\sqrt{\mu} = 3{\cdot}18 \cdot 10^{-2}$.

t	Meßflüssigkeit	E	ΔE
10	HCl	510·0	
			8·1
2	$NaOC_2H_5$	518·1	
			5·2
3	$NaOC_2H_5$	523·3	
			5·4
4	$NaOC_2H_5$	528·7	
			5·2
5	$NaOC_2H_5$	533·9	
			4·7
6	$NaOC_2H_5$	538·6	

$\Delta E_{max.} = 5{\cdot}4$ mV.
$K_A = 1{\cdot}42 \cdot 10^{-10}$.
$p_{K_A} = 9{\cdot}847$.

Tabelle 9.

$c_a = 0{\cdot}05$; $c_e = 0{\cdot}0498$.
$v_a = 30$ cm³; $v_e = 30{\cdot}10$ cm³.
$c_{NaCl} = 2 \cdot 10^{-3}$; $\sqrt{\mu} = 4{\cdot}48 \cdot 10^{-2}$.

t	Meßflüssigkeit	E	ΔE
8	HCl	512·5	
			4·2
1	$NaOC_2H_5$	516·7	
			4·5
2	$NaOC_2H_5$	521·2	
			4·5
3	$NaOC_2H_5$	525·7	
			4·1
4	$NaOC_2H_5$	529·8	

$\Delta E_{max.} = 4{\cdot}55$ mV.
$K_A = 2{\cdot}03 \cdot 10^{-10}$.
$p_{K_A} = 9{\cdot}693$.

Tabelle 10.

$c_a = 0{\cdot}05$; $c_e = 0{\cdot}0498$.
$v_a = 30$ cm³; $v_e = 30{\cdot}11$ cm³.
$c_{NaCl} = 5 \cdot 10^{-3}$; $\sqrt{\mu} = 7{\cdot}07 \cdot 10^{-2}$.

t	Meßflüssigkeit	E	ΔE
8	HCl	514·5	
			5·9
2	$NaOC_2H_5$	520·4	
			6·4
4	$NaOC_2H_5$	526·8	
			6·3
6	$NaOC_2H_5$	533·1	
			5·7
8	$NaOC_2H_5$	538·8	

$\Delta E_{max.} = 6{\cdot}5$ mV.
$K_A = 3{\cdot}96 \cdot 10^{-10}$.
$p_{K_A} = 9{\cdot}402$.

Tabelle 11.

$c_a = 0{\cdot}05$; $c_e = 0{\cdot}0496$.
$v_a = 30$ cm³; $v_e = 30{\cdot}24$ cm³.
$c_{NaCl\ (gesättigt)} = 8{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$; $\sqrt{\mu} = 9{\cdot}36 \cdot 10^{-2}$.

t	Meßflüssigkeit	E	ΔE
20	HCl	512·0	
			4·2
2	$NaOC_2H_5$	516·2	
			4·5
4	$NaOC_2H_5$	520·7	
			4·8
6	$NaOC_2H_5$	525·5	
			4·8
8	$NaOC_2H_5$	530·3	
			4·4
10	$NaOC_2H_5$	534·7	

$\Delta E_{max.} = 4{\cdot}85$ mV.
$K_A = 7{\cdot}05 \cdot 10^{-10}$.
$p_{K_A} = 9{\cdot}152$.

Die Messungen zur Untersuchung der Elektrolytwirkung auf die Dissoziation in den verschiedenen Wasser-Alkohol-Gemischen werden fortgesetzt.

Helsinki (Finnland), Chemisches Laboratorium der Universität.

Die Auflösung von Magnesium in Amin-Salzlösungen.

Von

Sven Bodforss und **Karl-Axel Wallén.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 11. 37.)

Die Auflösungsgeschwindigkeit von Magnesium in Ammoniumchlorid-Ammoniaklösungen und in Ammonium-, Trimethylamin-, Äthylamin-, Diäthylamin- und Piperidinacetat wurde gemessen.

Die Resultate stehen im Einklang mit der Säure-Basetheorie von BRÖNSTED.

Bei einer Untersuchung[1]) über die elektrolytischen Potentiale des Magnesiums in wässeriger Lösung wurde ein Versuch gemacht, um zu sehen, ob die Änderungen des Potentials in Lösungen verschiedener Zusammensetzung sich in der Auflösungsgeschwindigkeit wiederspiegelten. Ein solcher Zusammenhang konnte aber nicht gefunden werden. Man muß daraus den Schluß ziehen, daß die Prozesse, die die fraglichen Potentiale bestimmen, mit dem Auflösungsmechanismus nichts direkt zu tun haben.

Nun hat BRÖNSTED[2]) für den Auflösungsvorgang von einem Metall in Säuren folgendes Schema aufgestellt:

$$H_3O^+ + Me^+ + \ominus = H_2O + Me^+ + H. \qquad (1)$$

Diese Gleichung läßt sich in Partialfunktionen auflösen:

$$H_3O^+ + \ominus = H_2O + H \qquad (2)$$

$$Me^+_{\text{fest}} = Me^+_{\text{gelöst}}. \qquad (3)$$

Die letzte Gleichung entspricht der eigentlichen physikalischen Auflösung. Da Wasserstoffionen nach BRÖNSTEDs Auffassung nicht die einzigen Träger von sauren Eigenschaften sind, muß (2) für jede Säure gelten, d. h.

$$\text{Säure} + \ominus = \text{Base} + H.$$

Es gelang ihm auch bei der Auflösung von Natrium (als Amalgam) in Pufferlösungen, seine Interpretationen ziemlich gut zu bestätigen. Es ist dabei vorausgesetzt, daß in den blanken Amalgamoberflächen die Wirkung von Lokalelementen praktisch ausgeschlossen sein dürfte.

[1]) BODFORSS, Z. physik. Chem. (A) **153** (1930) 83; BODFORSS, KAJMER, Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 190. [2]) BRÖNSTED, ROSS KANE, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 3624.

Außerdem haben KILPATRICK und RUSHTON[1]) ähnliche, sehr bemerkenswerte Versuche mit Magnesium angestellt und gezeigt, daß die Auflösung in großen Zügen in Übereinstimmung mit BRÖNSTEDS Theorie verläuft. Diese und ähnliche Versuche sind sehr wichtig nicht nur für die Beurteilung der neuen Säure-Baseauffassung, sondern auch für das Verständnis des Mechanismus der Metallauflösung und Korrosion. Für sehr unreine Metalle hat wohl bei der Auflösung die Wirkung der Lokalelemente eine ausschlaggebende Bedeutung; man muß aber erwarten, daß mit zunehmender Reinheit diese Wirkung immer mehr in den Hintergrund tritt. Es schienen auch Fälle bekannt zu sein[2]), wo an der Oberfläche befindliche feste Stoffe (z. B. Paraffin) die Korrosion beeinflussen, ohne daß sie als Elektroden in einem Lokalelemente wirken können. Nun ist Magnesium für solche Auflösungsversuche besonders geeignet, da es zur Zeit das einzige Metall ist, das in genügender Menge in praktisch reinem Zustande beschafft und dessen Auflösungsvorgang in sehr verdünnten Lösungen gut meßbar verfolgt werden kann, ohne von Passivitätserscheinungen gestört zu werden (wie bei Aluminium).

Die Auflösung von *Mg* in sauren Pufferlösungen stößt aber auf viele prinzipielle Schwierigkeiten. Erstens soll man, um die Versuche theoretisch möglichst sicher beurteilen zu können, am liebsten nur mit einbasischen Säuren arbeiten, um die Unsicherheiten bei der Berechnung von statistischen Faktoren zu vermeiden. Die Säuren müssen außerdem ziemlich verschiedene Dissoziationskonstanten haben und bei der Einwirkung von *Mg* keinen sekundären Veränderungen (Reduktionseffekten) unterliegen. Da sie außerdem ziemlich löslich sein müssen, sind zweckmäßige Säuren schwer aufzutreiben.

Wir haben deshalb, um das Erfahrungsmaterial zu erweitern, statt mit Säuren mit Aminen gearbeitet. Nach der Säure-Basetheorie von BRÖNSTED sind die Aminionen als Säuren zu betrachten

$$AmH^+ + H_2O \rightleftarrows Am + H_3O^+$$

mit einer Säuredissoziationskonstante K_s

$$K_s = \frac{[Am][H_3O^+]}{[AmH^+]}$$

oder, da $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w$,

$$K_s = K_w / K_b.$$

[1]) KILPATRICK, RUSHTON, J. physic. Chem. **34** (1930) 2180; **38** (1934) 269.

[2]) DURDIN, MARKEWITSCH, Chem. Zbl. **1937**, I, 1905.

In reinen Ammoniak- oder Aminlösungen kann man keine kinetischen Versuche ausführen; die Wasserstoffentwicklung hört sehr bald auf, weil eine Schutzschicht von Magnesiumhydroxyd entsteht. In Ammoniumchloridlösung aber geht die Reaktion glatt.

Bekier und Zablocki[1]) haben diese Reaktion studiert und gefunden, daß die Geschwindigkeit mit steigendem Chloridgehalt gegen einen Grenzwert steigt, durch Zusatz von Ammoniak aber stark gehemmt wird.

Experimentelles.

Bei kinetischen Versuchen in heterogenen Systemen muß man besonders dafür sorgen, daß das Reaktionsgefäß mit Zubehör ganz stabil montiert ist und während der ganzen Arbeitszeit nicht auseinandergenommen zu werden braucht. Da die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der Flüssigkeitsbewegung ist, die, Wirbelströmungen zufolge, sich in unkontrollierbarer Weise durch Lageänderungen verändert, wird die Diffusion bei etwaigen Veränderungen in der Lage der Teile nicht durch die Tourenzahl des Rührers definiert.

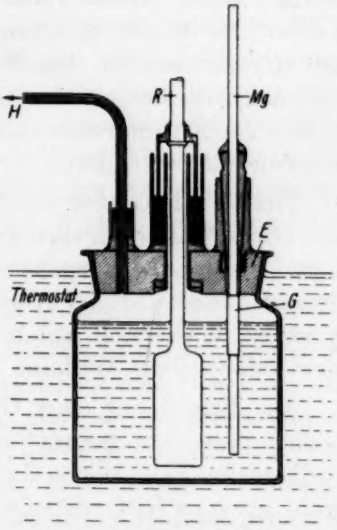


Fig. 1. Reaktionsgefäß für die kinetischen Versuche.
R = Rührer mit *Hg*-Verschluß,
H = Rohr zur Gasbürette,
Mg = Magnesiumstab,
G = Gummischlauch,
E = Ebonitpfropfen.

Die möglichst einfache Anordnung geht aus Fig. 1 hervor.

Als unzerbrechlicher Rührer diente ein feueremallierter Spatel aus Schmiedeeisen. Um die *Mg*-Stäbe leicht auszuwechseln, wurden sie mit Picein in einem Hohlkonus von Messing eingekittet, der wie ein Flaschenpfropfen sehr genau in den konischen Schliff des Apparates paßte. Die Auflösungsgeschwindigkeit wurde durch Messen des Wasserstoffes in einer genau kalibrierten, wassertemperierten Gasbürette bestimmt. Als Material dienten Stäbe aus vakuumsublimiertem

[1]) Bekier, Zablocki, Roczniki chemji **10** (1930) 314. Vgl. Ehrig, Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932) 385.

Magnesium von sehr hohem Reinheitsgrad, bezogen von Aluminium Limited, Montreal. Sie wurden zu einem Durchmesser von 5 mm abgedreht, geätzt und mit Äther gereinigt.

Wir sind uns bewußt, daß mit dieser Anordnung des Rührers und mit dieser Form des Materials infolge der hydrodynamischen Bewegungszustände der Flüssigkeit keine wirbellose oder gar einheitliche Bewegung längs der Staboberfläche, geschweige an der Endfläche, erzielt wird; da der Stab aber sehr gleichmäßig gelöst wird (was durch Ausmessung mit einer Mikrometerschraube leicht kontrolliert werden kann), dürften diese hydrodynamischen Zustände in Anbetracht anderer Versuchsfehler einigermaßen genügend berücksichtigt sein[1]). Diese Versuchsfehler sind zum großen Teil unaufgeklärt. Es ist sehr schwierig, die Versuche mit wirklicher Genauigkeit zu reproduzieren. Das liegt wahrscheinlich daran, daß (abgesehen von mechanischen Inhomogenitäten im Metall) unkontrollierbare Spuren von Fett und Staub aus der Laboratoriumsluft die Wasserstoffhautbelegung verändert.

Bei der Einwirkung von Metallen auf lufthaltige Lösungen bildet sich etwas Wasserstoffsuperoxyd; um etwaige Komplikationen durch diesen Umstand zu vermeiden, wurden sämtliche Lösungen vor dem Versuch ausgekocht und in dem Apparat mit durchgeleitetem, elektrolytischen Wasserstoff peinlich entlüftet. Kontrollversuche zeigten aber keine sichere Wirkung der Entlüftung.

Die Berechnung einer Geschwindigkeitskonstante aus den Versuchen nach dem bekannten Ausdruck $dx/dt = K \cdot O(a-x)$ hat im vorliegenden Falle keinen Zweck. Erstens sind die Versuchsfehler zu groß, zweitens tritt mitunter, besonders in gewissen Lösungen, eine ausgesprochene Induktionszeit in Erscheinung. Wir geben die Geschwindigkeit der Auflösung (V) in cm^3 Wasserstoff pro Minute und cm^2 auf 0° und 760 mm umgerechnet an. Gewöhnlich ist unten $100\,V$ angegeben. Durch Extrapolation auf die Zeit $t = 0$ erhalten wir einen Wert $100\,V_0$ als ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit in der fraglichen, frischen Lösung.

Die Auflösung ist eine Funktion der Rührgeschwindigkeit. Geht die chemische Reaktion an der Oberfläche sehr langsam im Vergleich

[1]) Eine Anordnung mit konzentrischen Metallblechen (vgl. Collenberg, Bodforss, Z. physik. Chem. **101** (1922) 134) ist wahrscheinlich zweckmäßiger. Das Magnesium konnte aber in genügender Reinheit nicht in Blechform erhalten werden.

mit der Diffusion, so würde die Tourenzahl des Rührers kaum von Belang sein; je schneller der primäre Auflösungsprozeß sich abspielt, um so stärker muß die Umrührung wirksam sein, um zuletzt allein bestimmend zu werden.

Es läßt sich denken, daß die chemische R.G. mitunter (also besonders im Anfang eines Versuches) so groß ist, daß die Diffusion anfängt ordnungsbestimmend zu sein. Eigentlich sollte man für jede Lösung die Änderung der Geschwindigkeit mit der Tourenzahl messen, was jedoch praktisch nicht durchführbar ist. Wir haben den Versuch nur mit zwei Lösungen ausgeführt, nämlich 0·5 norm. H_4NCl + 0·5 norm. NH_3 und 0·1 norm. H_4NCl + 0·1 norm. NH_3. Der Rühreffekt ist ziemlich klein. Im ersten Falle wurde eine durchschnittliche Vergrößerung der R.G. von 5%, im zweiten Falle von 10% erhalten, wenn die Rührzahl von 200 bis auf 400 pro Minute verändert wurde. Wegen der Schwierigkeiten, Einzelversuche zu reproduzieren, lassen sich genaue Werte kaum erhalten. Die Versuche dürfen nicht abgebrochen werden. Jede dieser kinetischen Serien wurde mit erst steigender, dann abnehmender Tourenzahl durchgeführt. Dadurch kann man den Einfluß der veränderten Zusammensetzung der Lösung eliminieren.

Auflösung in Ammoniumchlorid-Ammoniakpuffer.

Für die Auflösung in sauren Pufferlösungen ist festgestellt worden[1]), daß die Geschwindigkeit proportional dem Gehalt an undissoziierter Säure ist und unabhängig von den Wasserstoffionenkonzentrationen verläuft. Da diese Tatsache von grundlegender Bedeutung ist, haben wir einige neue, möglichst genaue Versuche in 0·03 mol. Essigsäure mit verschiedenen Mengen *Na*-Acetat gemacht. Die Versuche verlaufen so übereinstimmend, wie man irgend verlangen kann. Die Reproduzierbarkeit ist in sauren Lösungen eigentümlicherweise viel besser als in neutralen oder alkalischen. Als Beispiel sind in Tabelle 1 einige Zahlen aus zwei beliebigen Versuchsreihen zusammengestellt.

Für reine Ammoniumchloridlösungen finden Bekier und Zablocki (loc. cit.), daß die Lösungsgeschwindigkeit mit der Konzentration wächst, um asymptotisch einem Grenzwert zuzustreben. Dieses gilt nach unseren Versuchen nicht. Die R.G. ist hier innerhalb eines

[1]) Kilpatrick, Rushton (loc. cit.); Bodforss, Kajmer (loc. cit.).

Tabelle 1.

0·03 mol. Essigsäure, 0·03 mol. *Na*-Acetat.				0·03 mol. Essigsäure, 0·1 mol. *Na*-Acetat.			
t (Min.)	100 V	t (Min.)	100 V	t (Min.)	100 V	t (Min.)	100 V
0	8	68	3·59	0	8	63	3·67
4	6·91	72	3·37	4	6·40	67	3·51
6	6·06	76	3·32	6	5·88	71	3·43
9	5·26	80	3·29	8	5·39	75	3·41
12	5·03	85	3·23	11	5·04	79	3·44
15	4·95	89	3·17	14	5·04	83	3·25
18	4·57	94	3·12	17	4·60	87	3·23
21	4·38	98	3·06	20	4·35	91	3·19
24	4·22	103	3·06	23	4·55	95	3·15
27	4·21	108	3·07	26	4·40	100	3·04
31	4·30			29	4·16		

Intervalles von 0·1 bis 1·0 mol. proportional der Konzentration (vgl. Fig. 3, oberste Kurve). Setzt man nun Ammoniak hinzu, wird die R.G. herabgesetzt.

Die Werte von 100 V_0 sind in Tabelle 2 aufgenommen. Übersichtlicher haben wir die Verhältnisse in Fig. 2 und 3 zu illustrieren versucht.

Tabelle 2.

H_4NCl Mol	NH_3 Mol	100 V_0	H_4NCl Mol	NH_3 Mol	100 V_0
0·1	0·05	5·2	0·1	0·2	4·6
0·2	0·1	5·9	0·2	0·4	3·9
0·3	0·15	7·2	0·3	0·6	4·1
0·4	0·2	6·8	0·5	1·0	5·7
0·5	0·25	6·7	0·1	0·5	4·1
1·0	0·5	8·5	0·5	0·1	10·2
0·025	0·025	2·7	1·0	0·1	13·5
0·05	0·05	3·7	0·1	—	5·4
0·075	0·075	4·2	0·2	—	6·7
0·1	0·1	4·8	0·3	—	7·6
0·2	0·2	5·4	0·5	—	10·4
0·3	0·3	5·6	1·0	—	15·8
0·4	0·4	6·2			
0·5	0·5	6·5			
1·0	1·0	6·3			

Fig. 2 zeigt die Änderung der R.G. mit der Zeit für einige Ammoniumchlorid-Ammoniaklösungen. Die große Induktionszeit bei der 1·0 mol. Lösung tritt deutlich hervor. Fig. 3 zeigt die R.G. (100 V_0) für verschiedene Konzentrationen der Puffermischungen. Die Einzelmessungen sind der Deutlichkeit halber nicht eingesetzt. Außerdem verzichten wir auf vollständige tabellarische Wiedergabe

der zahlreichen Versuche. Alle Kurven in Fig. 3 können in wahrscheinlicher Annäherung als gerade Linien dargestellt werden, die approximativ alle von einem und demselben Punkt ausgehen. Dieser Punkt, entsprechend der R.G. für Pufferkonzentration $=0$, liegt nicht im Nullpunkt, sondern bei $100\,V_0 = 4{\cdot}3$. Das würde bedeuten, daß man, wenn man in immer kleineren Pufferkonzentrationen messen könnte oder sogar in reinem Wasser, zu diesem Grenzwert der R.G. kommen sollte. Ob der Grenzwert reell ist, läßt sich durch Messungen in sehr verdünnten Lösungen wegen der Versuchsfehler schwerlich entscheiden. Wir müssen annehmen, daß der Grenzwert die Geschwindigkeit der Wasserreaktion bedeutet, wenn diese ohne Komplikationen durch Schutzschichten von ausgefälltem Magnesiumhydroxyd verlaufen könnte.

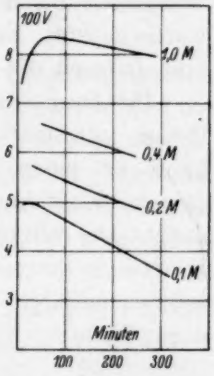


Fig. 2. Auflösungsgeschwindigkeit von *Mg* in Ammoniumchlorid-Ammoniaklösungen (2:1). Die Konzentrationen gelten für H_4NCl.

Für die R.G. in Ammoniakpuffer können wir also schreiben:

$$100\,V_0 = k_w + k \cdot C_{NH_4^+},$$

wo k_w die Wasserreaktion bedeutet und k eine Konstante, deren Wert von dem Verhältnis Ammoniumchlorid/Ammoniak abhängig ist. Für k wurden graphisch folgende Zahlen ermittelt.

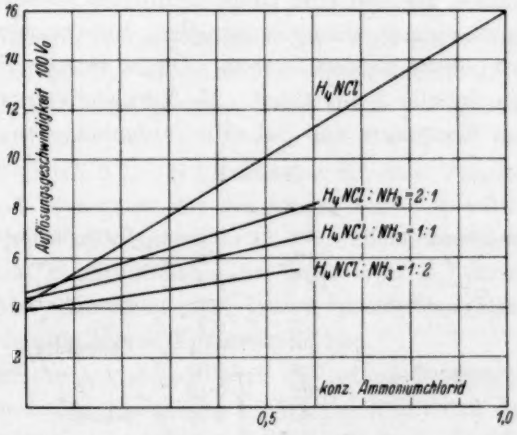


Fig. 3. Auflösungsgeschwindigkeit von *Mg* in Ammoniumchlorid-Ammoniaklösungen.

NH_4Cl, rein	$k=11{\cdot}9$	$NH_4Cl:NH_3=1:1$	$k=4{\cdot}2$
$NH_4Cl:NH_3=2:1$	$k=6{\cdot}0$	$NH_4Cl:NH_3=1:2$	$k=3{\cdot}0$.

Zusatz von Magnesiumchlorid verringert die R.G.; Alkohol hat wenigstens bis auf 0·1 Molproz. keine Wirkung. Der letzte Zusatz wurde geprüft, um dadurch die Grenzflächenspannung Metall/Lösung und dadurch die Wasserstoffentwicklung zu verändern.

Da Ammoniak schon in geringen Mengen die R.G. in Salmiaklösung verringert, Alkohol aber nicht, ist die Ammoniakwirkung kaum auf einen Neutralmoleküleffekt (Mediumänderung) zurückzuführen. Eine Ammoniaklösung ist außerdem nur schwach kapillaraktiv. Die Wirkung ist indirekt durch eine, vom Standpunkte der Kinetik in sauren Lösungen, unerwartete Wasserstoffionenabhängigkeit zu erklären. Es sind jedoch weitere Versuche nötig, um über diese Wirkung Näheres zu sagen.

Versuche in Acetatlösungen.

Versuche, Magnesium in Pufferlösungen von Aminchlorid und Amin zu lösen, mißlangen, da die Gasentwicklung bald aufhörte. Viel besser verlaufen Versuche in Acetatlösungen (Mg-Acetat ist nicht unerheblich komplex[1])). Zur Darstellung dieser Acetatlösungen wurden Amin- und Essigsäurelösungen genau titriert und dann in äquimolekularen Mengen gemischt. Auf diese Weise sind Ammoniak, Trimethylamin, Äthylamin, Diäthylamin und Piperidin untersucht worden.

Stellt man die Versuche graphisch dar, so bekommt man für die R.G. als Funktion der Zeit eine Reihe ziemlicher gerader Linien, die unter Vernachlässigung einer eventuellen Induktionszeit auf die Zeit Null extrapoliert werden können. Die so erhaltenen Werte von $100\,V_0$ sind in Tabelle 3 angeführt. Als Vergleichswerte sind einige Messungen mit Essigsäure und Salzsäure aufgenommen.

Tabelle 3.

	$100\,V_0$		$100\,V_0$
0·1 mol. Ammoniumacetat	9·2	0·1 mol. Diäthylaminacetat	1·8
0·3 „ „	13·5	0·2 „ „	2·4
0·5 „ „	19·0	0·3 „ „	3·2
0·1 „ Trimethylaminacetat	4·8	0·1 „ Piperidinacetat	1·9
0·2 „ „	5·8	0·3 „ „	3·0
0·3 „ „	8·0	0·01 „ Essigsäure	1·5
0·1 „ Äthylaminacetat	2·8	0·03 „ „ + Na-Acetat	7·5
0·2 „ „	3·2	0·10 „ „	16·5
0·3 „ „	4·0	0·01 „ Salzsäure	3·2
0·5 „ „	4·8		

[1]) Bodforss, Z. physik. Chem. (A) **153** (1931) 96.

Zeichnet man die $100\,V_0$-Werte in ein Konzentrationsdiagramm ein, so bekommt man gerade Linien, die uns zeigen, daß man in erster Annäherung wenigstens die R.G. für ein gewisses Amin wie bei den Ammoniakpufferlösungen schreiben kann als

$$100\,V_0 = k_w + k \cdot C_{AmAc},$$

wo k_w die Wasserreaktion und k die spezifische Geschwindigkeitskonstante des betreffenden Amins ist. Man würde erwarten, daß die Kurven alle in demselben Punkt zusammenlaufen sollten, der k_w entspricht. Das ist aber nicht ganz der Fall. Ob das von Versuchsfehlern herrührt, oder ob k_w für verschiedene Amine verschieden ist (d. h. in anderer Weise als Wasserreaktion zu deuten ist) mag dahingestellt bleiben.

Die graphisch ermittelten Werte von k sind neben den Säuredissoziationskonstanten K_s der fraglichen „Säuren" in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4.

	$100\,k$	K_s	$\log k$	$-\log K_s$
Essigsäure	164	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	0·21	4·74
Ammoniumacetat	24·6	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-10}$	−0·61	9·25
Ammoniumchlorid	11·9	—	−0·92	—
Trimethylaminacetat	16·3	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-10}$	−0·79	9·85
Äthylaminacetat	6·0	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-11}$	−1·22	10·56
Diäthylaminacetat	7·0	$7{\cdot}7 \cdot 10^{-12}$	−1·15	11·11
Piperidinacetat	5·5	$6{\cdot}3 \cdot 10^{-12}$	−1·26	11·20

Stellt man die Werte graphisch dar, $\log k$ gegen $\log K_s$, so liegen die Punkte so genau, wie man bei diesen subtilen Versuchen verlangen kann, auf einer geraden Linie, d. h. wir können wenigstens näherungsweise schreiben $k = A \cdot K_s^x$, wo A und x Konstanten sind. x ergibt sich gleich 0·22. Schließt man bei dem Vergleich die Essigsäure aus und betrachtet nur die Aminacetate, so wird die Übereinstimmung viel besser, mit $x = 0{\cdot}33$. Sämtliche kinetischen Versuche wurden bei 20° C ausgeführt. Die Werte von K_s, die aus Literaturangaben von K_b berechnet sind, gelten für 25° C. Dieser Unterschied wirkt sich als eine kleine Fehlerquelle aus.

Die Aminacetatlösungen sind ein wenig hydrolysiert, in Amin und Essigsäure. Da Essigsäure im Vergleich mit den Aminionen eine sehr starke Säure ist, könnte diese Hydrolyse die Messungen verfälschen. Die Wasserstoffionenkonzentration der benutzten Lösungen

wurde deshalb unter Verwendung geeigneter Indikatoren mit einer sehr empfindlichen lichtelektrischen Extinktionsmethode bestimmt. Es zeigte sich, daß die hydrolytisch gebildete Essigsäure keine in Betracht kommende Rolle spielen kann.

Diese p_H-Bestimmung geschah folgendermaßen. Die Acetatlösung wurde in einer planparalellen Küvette mit einer bestimmten Menge Indikator versetzt und die monochromatische Extinktion gemessen. Dann wurde die Küvette mit einer Pufferlösung beschickt (0·01 mol. Natriumphosphat + 0·09 mol. Natriumacetat oder 0·05 mol. Boraxlösung), dieselbe Menge des Indikators zugesetzt und die Lösung dann mit 0·1 mol. Essigsäure (Indikator in derselben Konzentration wie die Pufferlösung enthaltend) versetzt, bis die Extinktion dieselbe wie im ersten Falle war. Dann wurde diese Lösung in gewöhnlicher Weise mit der Wasserstoffelektrode gemessen. Aminlösungen können direkt nicht mit dieser oder mit Chinhydron untersucht werden. Die Zusammensetzung der Pufferlösungen war so berechnet, daß die Salzfehler möglichst klein werden sollten.

Die erwähnten Versuche zeigen, daß die Auflösung von Magnesium in Aminacetatlösungen in der Weise verläuft, wie man nach der Säure-Basetheorie von BRÖNSTED erwarten sollte, wenn auch gewisse Verhältnisse noch nicht genügend erklärt werden können.

Lund (Schweden), Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Zur Theorie der sterischen Hinderung.

Eine Berichtigung und eine Ergänzung zu meiner Erwiderung an Herrn W. Brenschede[1]).

Von

W. Hückel.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität und der Techn. Hochschule Breslau.)

(Eingegangen am 12. 11. 37.)

Die zwischen W. Hückel und W. Brenschede bestehenden Meinungsverschiedenheiten werden herausgestellt.

Ich habe mich überzeugt, daß Herr Brenschede in der Vorzeichenfrage bei der Formel, die sich für die Aktivierungsenergie q unter der Annahme einer Temperaturabhängigkeit der Aktionskonstanten α ergibt, Recht hat. Auf S. 117 meiner ersten Abhandlung muß es daher heißen:

$$„q = R\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\ln\frac{k_1}{k_2} - R\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\ln\frac{\alpha_1}{\alpha_2}.$$

In Wirklichkeit berechnet man nur das erste Glied, während man den ganzen Ausdruck zu berechnen glaubt."

Das Prinzip meiner Überlegungen wird aber durch die Vorzeichenfrage nicht berührt. Der Haupteinwand Brenschedes richtet sich auch gegen einen anderen Punkt. Nach einem längeren Schriftwechsel, der unsere Meinungsverschiedenheit nicht hat beseitigen können, sehe ich die Verschiedenheit unserer Ansichten von dem im folgenden geschilderten Standpunkt aus.

Zunächst gebe ich kurz den Ausgangspunkt der Betrachtungen wieder. Für eine sterisch nicht behinderte Reaktion mit einer temperaturunabhängigen Aktionskonstanten, die kurz als „normale" Reaktion bezeichnet werden möge, gilt die Arrheniussche Gleichung:

$$k = \alpha_{\text{norm.}} \cdot e^{-q/RT}.$$

Für eine Reaktion mit temperaturabhängigem α gilt:

$$k_1 = \alpha_{1(T)} \cdot e^{-q_1/RT}.$$

Rechnet man für letztere unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von α nach der Arrheniusschen Gleichung, so erhält man bei positiven[2]) Temperaturkoeffizienten von $\alpha_{1(T)}$ Werte von q

[1]) Z. physik. Chem. (A) 180 (1937) 139. [2]) Der Einfachheit halber soll im folgenden nur dieser Fall betrachtet werden.

und α, die größer sind als die in der Gleichung stehenden Werte q_1 und $\alpha_{1(T)}$: $q = q_1 + x$, $\alpha_0 > \alpha_1$.

Soweit befinden BRENSCHEDE und ich uns in Übereinstimmung.

Nun gehen unsere Meinungen darüber auseinander, welche Größen bei Vergleichen zugrunde zu legen sind.

Meiner Ansicht nach sind $\alpha_{\text{norm.}}$ und $\alpha_{1(T)}$ miteinander vergleichbar. Dieser Vergleich gibt Aufschluß über das Verhältnis der empfindlichen Bezirke bei der Temperatur, bei der man die Reaktionen gerade betrachtet, und darauf kommt es an, wenn man den Einfluß des sterischen Faktors auf die Reaktionsgeschwindigkeit studieren will. Das $\alpha_{1(T)}$, das ich eigentlich zu meinen Vergleichen brauche, liefert mir die Berechnung der Versuchsergebnisse nach der ARRHENIUSschen Gleichung nicht, sondern statt dessen einen Wert α_0, der größer ist als $\alpha_{1(T)}$. Deshalb habe ich den Ausdruck „zu großes" α für α_0 gewählt.

BRENSCHEDE dagegen will $\alpha_{\text{norm.}}$ und α_0 verglichen wissen. Da letzteres bei sterisch behinderten Reaktionen oft bedeutend größer gefunden wird als $\alpha_{\text{norm.}}$ für sterisch nicht behinderte, muß dafür nach ihm (und ebenso nach HINSHELWOOD) eine theoretische Deutung gesucht werden. Dazu muß aber die physikalische Bedeutung von α_0 klar sein. Die Beziehung von α_0 zu $\alpha_{1(T)}$ ergibt sich unter gewissen, von BRENSCHEDE gemachten Voraussetzungen, die sehr wohl erfüllt sein können und hier deshalb nicht besonders erörtert zu werden brauchen, aus der Gleichung:

$$\alpha_{1(T)} = \alpha_0 \cdot e^{-x/RT},$$

in der x die zum Beiseitedrängen der hindernden Gruppe erforderliche Energie oder besser die Wärmetönung eines von BRENSCHEDE wie von mir angenommenen vorgelagerten Gleichgewichts bedeutet. α_0 ist demnach der für $\alpha_{1(T)}$ auf $T = \infty$ extrapolierte Wert und hat als solcher zunächst nur mathematische Bedeutung. Seine physikalische Bedeutung scheint mir nicht ohne weiteres faßbar zu sein, da eine Extrapolation auf $T = \infty$ für Lösungen, wie wir sie betrachten, keinem realisierbaren Vorgang entspricht. Dabei ist auch zu bedenken, daß das Beiseitedrängen der hindernden Gruppe bis zu einer gewissen Grenze, die durch die Hypothese der „freien" Drehbarkeit gezogen wird, verhältnismäßig kleine Energiebeträge erfordert, darüber hinaus aber erheblich höhere, und bei cyclischen Verbindungen sind leicht Beispiele auszudenken, bei denen ein mit der Hypothese der freien Drehbarkeit zu vereinbarendes Beiseitedrängen nur unvollständig möglich ist.

Bei meinen Überschlagsrechnungen bin ich von der Überlegung ausgegangen, daß bei einer wenig hindernden Gruppe, wie sie etwa die Methylgruppe darstellt, $\alpha_{1(T)}$ größenordnungsmäßig mit $\alpha_{\text{norm.}}$ übereinstimmen sollte. Das ist in meiner früheren Darstellung vielleicht nicht genügend zum Ausdruck gebracht worden, so daß der Eindruck entstehen konnte, ich habe $\alpha_{1(T)} = \alpha_{\text{norm.}}$ gesetzt. Ich habe damals (S. 118) mit $\alpha_{1(T)} = 1$ bis $2 \cdot 10^7$ gerechnet, während sich für „normale", d. h. sterisch nicht behinderte Reaktionen der von mir nicht betrachteten Art Aktionskonstanten errechnen, die gewöhnlich zwischen 2 und $5 \cdot 10^7$ liegen. Es erscheint mir auch eine ganz vernünftige Annahme, daß etwa eine Methylgruppe in Nachbarschaft eines Hydroxyls etwa die Hälfte bis ein Viertel aller Stöße abfängt[1]). Mit der Temperatur kann sich nun die gegenseitige Lage von Methyl und Hydroxyl ändern, was eine Änderung der Größe des empfindlichen Bezirks des Moleküls und damit von α zur Folge hat. Die Größe dieser Änderung von α mit der Temperatur braucht nichts mit dem Absolutbetrag der abschirmenden Wirkung des Substituenten bei einer bestimmten Temperatur zu tun zu haben. Mit anderen Worten: das Verhältnis $\alpha_{1(T)}/\alpha_{\text{norm.}}$ bei einer bestimmten Temperatur ist nicht durch die Größe der Temperaturabhängigkeit eindeutig bestimmt. Nimmt man für 20° eine Änderung von $\alpha_{1(T)}$ um das 1·2- bis 1·4-fache an ($x = 1400$ bis 2500), so zeigen die seiner Zeit durchgeführten Rechnungen, daß das errechnete α_0 um 1 bis 2 Zehnerpotenzen größer ist als 10^7, mithin deutlich aus der Größenordnung von $\alpha_{\text{norm.}}$ wie $\alpha_{1(T)}$ herausfällt.

Es bleibt noch die Frage zu beantworten, ob die — meiner Ansicht nach voneinander unabhängigen — Annahmen $\alpha_{1(T)}/\alpha_{\text{norm.}} \approx 0{\cdot}5 - 0{\cdot}3$ und eine Temperaturabhängigkeit von α, bei der im Temperaturbereich um 50° herum α bei einer Temperaturerhöhung von 20° auf das 1·2- bis 1·4-fache wächst, sich miteinander vereinigen lassen. Ich halte das für durchaus möglich. Herr Brenschede hat mich zwar im Schriftwechsel darauf aufmerksam gemacht, daß bei einem Verhältnis $\alpha_{1(T)}/\alpha_{\text{norm.}} = 0{\cdot}5$ und der obengenannten Temperaturabhängigkeit bei einer Temperaturerhöhung von nur 50° ein Verhältnis $\alpha_{1(T)}/\alpha_{\text{norm.}} = 1$ herauskommen müsse, d. h. der verlangsamende Einfluß der hindernden Gruppe verschwände, um bei noch höheren Temperaturen einem fördernden Einfluß Platz zu machen. Zu dem-

[1]) Daß in anderen Fällen auch erheblich höhere Grade der Abschirmung möglich sind, habe ich S. 121 ausdrücklich gesagt.

selben Ergebnis gelangt man aber auch bei der Betrachtung der Geschwindigkeitskonstanten ohne besondere Annahmen einzig und allein auf Grund der Hypothese, daß die ARRHENIUSsche Gleichung streng gültig ist, wenn man die experimentellen Daten für geeignete Paare von Verbindungen zugrunde legt. Für cis- und trans-*o*-Methylcyclohexanol berechnen sich aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k zwischen 50° und 60° folgende Zahlen:

$$q_{cis} = 17{\cdot}0,\ a_{cis} = 2{\cdot}9 \cdot 10^9;\quad q_{trans} = 13{\cdot}3,\ a_{trans} = 2{\cdot}0 \cdot 10^7.$$

Berechnet man hieraus k für 100°, so findet man, daß es für die cis- wie für die trans-Form ungefähr denselben Wert haben muß, eine sterische Hinderung durch die cis-ständige Methylgruppe also nicht mehr festzustellen ist.

Meine Meinung geht nach wie vor dahin, daß das häufige Zusammentreffen von nach der ARRHENIUSschen Gleichung berechnetem großen q und großen a auf eine bestimmte Temperaturabhängigkeit der Größe a zurückführbar ist. Es dürfte daher im allgemeinen verlorene Mühe sein, nach einer Theorie zu suchen, die erklären soll, weshalb bei sterischer Hinderung das Molekül einen besonders großen empfindlichen Bezirk besitzen und gleichzeitig die zur Reaktion erforderliche Aktivierungsenergie besonders groß sein soll. Insofern hat Herr BRENSCHEDE vollkommen recht, wenn er in seinem Schlußsatz (S. 460) sagt: „Die Vorstellungen von W. HÜCKEL reichen daher zur Erklärung etwaiger innerer Beziehungen zwischen ‚zu großen' Aktivierungswärmen und ‚zu großen' Aktionskonstanten nicht aus" — denn ich glaube an solche innere Beziehungen nicht. Immerhin mag es sein, daß in einigen besonders gelagerten Fällen tatsächlich großes q und großes a zusammentreffen, und gleichzeitig diese Tatsache nicht durch die Unzulänglichkeit der bei der Berechnung verwendeten ARRHENIUSschen Formel gefälscht wird; um das mit Sicherheit zu erkennen, wird es aber besonderer Untersuchungen bedürfen.

Diesen meinen Standpunkt habe ich nach reiflicher Überlegung für nicht im Widerspruch mit der Erfahrung stehend befunden. Ob er richtig ist oder nicht, mag die weitere Entwicklung der Wissenschaft lehren. Da Herr BRENSCHEDE hierin nach wie vor anderer Ansicht ist, von der er mich aber auch in längerem Schriftverkehr nicht zu überzeugen vermochte, gebe ich ihm das Schlußwort, und wir beide überlassen es dem Leser, sich selbst ein Urteil zu bilden.

Entgegnung auf die vorstehenden Ausführungen W. HÜCKELS[1]).

Von

W. Brenschede.

(Eingegangen am 12. 11. 37.)

In der vorstehenden Abhandlung legt W. HÜCKEL die Verschiedenheiten unserer Ansichten dar. Im folgenden gestatte ich mir, die Gründe, die mich an meiner Auffassung festhalten lassen, kurz anzugeben.

Der Einfluß der hindernden Gruppe setzt nach W. HÜCKEL die Aktionskonstante α im Falle der cis-Verbindung auf etwa die Hälfte herab (gegenüber der trans-Verbindung), d. h. der sterische Faktor beträgt $^1/_2$. Diese Annahme erscheint durchaus plausibel. Unabhängig hiervon soll die Aktionskonstante der cis-Verbindung bzw. der sterische Faktor derselben so stark mit der Temperatur zunehmen, daß bei einer um 50° höheren Temperatur der sterische Faktor bereits 1 geworden ist und oberhalb 50° weiter wächst. Die hindernde Gruppe würde jetzt einen fördernden Einfluß ausüben; Definitionsgemäß ist aber dem sterischen Faktor der Wert 1 als obere Grenze gesetzt. Ein vorgelagertes Orientierungsgleichgewicht oder ein Energie erforderndes Beiseitedrängen hindernder Gruppen nach den Vorstellungen W. HÜCKELS können sehr wohl einen positiven Temperaturkoeffizienten des sterischen Faktors zur Folge haben. Nur darf meines Erachtens die Temperaturabhängigkeit desselben nicht so groß sein, daß bei einer Erhöhung von etwas über 50° das Orientierungsgleichgewicht nicht nur ganz auf Seite der reaktionsfähigen Form liegt bzw. die hindernde Gruppe nicht nur gänzlich beiseite gedrängt ist, sondern darüber hinaus infolge irgendeiner vorläufig noch unvorstellbaren Wirkung die Reaktion noch begünstigt wird (sterischer Faktor >1).

HINSHELWOOD und Mitarbeiter[2])[3]) haben eine Theorie aufgestellt, die unter plausiblen Annahmen den in diesen und ähnlichen Fällen offenbar vorhandenen funktionalen Zusammenhang zwischen Aktionskonstante und Aktivierungswärme zu erklären vermag.

---

[1]) W. BRENSCHEDE, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 457. [2]) C. N. HINSHELWOOD, J. chem. Soc. London **1935**, 1112. [3]) R. A. FAIRCLOUGH und C. N. HINSHELWOOD, J. chem. Soc. London **1937**, 538.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Nachtrag zu meiner Arbeit: „Über die Kinetik der Reaktion H_2 (Gas) $\rightleftarrows$ 2 H (gelöst in Pd)[1]).“

Von

Carl Wagner.

(Eingegangen am 16. 11. 37.)

Die Methode der Widerstandsmessung von Metalldrähten zwecks Verfolgung der Kinetik der Gasaufnahme und -abgabe von Metallen und zwecks Untersuchung katalytischer Vorgänge an diesen Metallen ist erstmalig von C. A. KNORR[2]) angegeben worden. Unabhängig von C. A. KNORR wurde die gleiche Methode von mir entwickelt, wozu unter anderem damals noch unveröffentlichte Versuche von H. BRÜNING und A. SIEVERTS[3]) über Gleichgewichte und Phasenumwandlungen im System $Pd\,|\,H$ wesentliche Anregungen gaben. Ich bemerke ausdrücklich, daß die Priorität der Methodik für kinetische und katalytische Untersuchungen Herrn C. A. KNORR zukommt.

[1]) Z. physik. Chem. (A) **159** (1932) 459. [2]) C. A. KNORR, Z. physik. Chem. (A) **157** (1931) 143. [3]) H. BRÜNING und A. SIEVERTS, Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 409.

Bücherschau.

Jost, W., Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Die chemische Reaktion. Bd. II. Herausgegeben von K. F. Bonhoeffer und H. Mark. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1937. VIII, 231 S. 60 Abb. im Text. 20.— RM., geb. 21.— RM.

Der Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, einen Überblick über die bisher beobachteten Erscheinungen auf dem Gebiet der Reaktionen im festen Zustand zu geben und ferner Verständnis zu vermitteln für die allgemeinen Grundlagen dieses noch verhältnismäßig jungen Forschungsgebietes. Behandelt werden die Vorgänge, bei denen Umsetzungen innerhalb wenigstens einer festen (kristallinen) Phase stattfinden. Ausgeschlossen bleiben unter anderem Erscheinungen des Kristallwachstums und der Rekristallisation, topochemische Reaktionen, Kinetik der Keimbildung.

Die beiden ersten Kapitel enthalten eine möglichst vollständige Darstellung der theoretischen Grundlagen. Hierzu gehören die formalen Diffusionsgesetze, deren Kenntnis für die Analyse komplizierterer Umsetzungen in fester Phase ebenso wichtig ist, wie die Kenntnis der formalen Gesetze der Reaktionsgeschwindigkeit für die Analyse von Reaktionen in der Gasphase oder in Lösungen. Im II. Kapitel wird die Fehlordnungslehre von C. Wagner und W. Schottky ausführlich behandelt, durch die ein tieferes Verständnis der Diffusionsvorgänge und Reaktionen in festen Körpern erst möglich geworden ist. Die übrigen drei Kapitel behandeln spezielle Reaktionen an typischen Beispielen, ohne Vollständigkeit anzustreben. Das III. Kapitel: Elementarvorgänge bei Reaktionen fester Stoffe, bringt neben einem bereits ziemlich umfangreichen Material über Diffusionsvorgänge in festen Phasen eine Besprechung einzelner Grenzflächenreaktionen an der Phasengrenze gasförmig/fest. Den Anlaufvorgängen ein besonderes (IV.) Kapitel zu widmen erscheint nicht nur der praktischen Bedeutung dieser Reaktionen wegen gerechtfertigt, sondern auch besonders deshalb, weil diese Vorgänge mit zu den theoretisch und experimentell am ausführlichsten untersuchten gehören. Die elektrochemische Theorie der Metallkorrosion durch Gase bei höherer Temperatur (C. Wagner) entspricht weitgehend der elektrochemischen Theorie der Korrosion in Lösungen. Im V. Kapitel wird eine Übersicht über die wichtigsten Typen von Reaktionen gegeben, von denen aber erst wenige (Bildung von Doppelsalzen) ausführlicher untersucht sind. Auch die nach der Methode der Erhitzungskurven untersuchten Reaktionen zwischen pulverförmigen Substanzen, deren bereits einige hundert bekannt sind, werden hier, wenn auch nur kurz, behandelt.

Dem Verfasser, der an der theoretischen und experimentellen Entwicklung des von ihm dargestellten Gebietes wesentlichen Anteil hat, ist gelungen, was noch vor wenigen Jahren undenkbar gewesen wäre: Die einheitliche und geschlossene Darstellung seines Gegenstandes unter nur wenigen allgemeinen Gesichtspunkten. Daß dies möglich war, beweist, wieviel fruchtbare Arbeit in den letzten Jahren hier geleistet worden ist. Dem Leser, der den Dingen ferner steht, kann die Mono-

graphie zur Information über ein in lebendiger Entwicklung befindliches Forschungsgebiet wärmstens empfohlen werden. Wer aber selbst auf dem Gebiet der Reaktionen fester Stoffe forschend tätig ist, wird ihr eine Fülle von Anregungen verdanken. *H. Reinhold.*

Bergmann, L., Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. Berlin: VDI-Verlag G. m. b. H. 1937. 230 S. 148 Abb. im Text. 24 Tafeln. DIN A 5. Lwd. 18.50 RM.

Das Gebiet des Ultraschalles, welches nebst seinen Anwendungen in dem Buch von Bergmann behandelt wird, umfaßt die Akustik der Frequenzen, die oberhalb der Hörbarkeitsgrenze des Ohres, d. h. über 20000 Hz liegen.

Es werden im 1. Kapitel neben den mechanischen und magnetostriktiven Erzeugungsmethoden für Ultraschall die piezoelektrischen Erregungsverfahren ausführlich besprochen, wobei sowohl auf die Eigenschaften der Piezokristalle als auch auf die elektrischen Schaltungen zur Schwingungserzeugung eingegangen wird.

Das 2. Kapitel umfaßt die Methoden zum Nachweis und zur Messung des Ultraschalles. Hierbei werden außer den mechanischen und elektrischen Verfahren vorzüglich die optischen Meßmethoden beschrieben. Neben der Schlierenmethode ist die Beugung des Lichtes an fortschreitenden und stehenden Ultraschallwellen unter Heranziehung zahlreicher Abbildungen ausführlich besprochen.

Im 3. und 4. Kapitel sind die Anwendungen des Ultraschalles behandelt und zwar die Schallgeschwindigkeits- und Absorptionsmessungen an Flüssigkeiten, Gasen und festen Körpern. Die Zusammenhänge der ultraakustischen Eigenschaften der untersuchten Stoffe mit ihrer Konstitution, ihrem thermodynamischen und elastischen Verhalten werden klargelegt und durch zahlreiche Tabellen erläutert.

Im 5. Kapitel werden die Anwendungen des Ultraschalles in anderen Disziplinen geschildert. Man erkennt dabei die Bedeutung des Ultraschalles für die Materialprüfung, für die Schiffahrt zur Nachrichtenübermittelung bzw. zur Echolotung, als Hilfsmittel des Chemikers zur Dispergierung von Emulsionen und zur Koagulation von Aerosolen und als wertvolle Handhabe des Biologen.

Dem Buch ist ein ausführliches Literaturverzeichnis von nahezu 500 Zitaten beigefügt und es empfiehlt sich durch sauberen Druck und gute Abbildungen. Das Buch wird wegen der umfassenden Darstellung nicht nur in der Hand des Fachphysikers, sondern auch in der des Technikers, Chemikers und Biologen sicherlich gute Dienste leisten. *E. Pollähn.*

Prodinger, W., Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. Bd. XXXVII der Sammlung: „Die chemische Analyse", herausgegeben von W. Böttger. Stuttgart: Ferdinand Enke 1937. 163 S. 4 Abb. im Text und 5 Tabellen. Preis geh. 15.— RM., geb. 16.80 RM.

Durch die vorliegende Zusammenfassung einer großen Anzahl bisher bekannter organischer Fällungsmittel, die in der Originalliteratur bisher verstreut vorlagen, wird einem tatsächlichen Bedürfnis entsprochen. Es gibt wohl keinen analytisch-quantitativ Arbeitenden — sei es im Forschungs-, Untersuchungs- oder Industrielaboratorium — der nicht die Bedeutung der bequemeren, genaueren und oft zeitsparenden Methoden mit Hilfe organischer Reagenzien erkannt hat, und er wird

das Erscheinen dieses bisher einzig dastehenden Werkes zweifellos dankbar und freudig begrüßen.

Der erste „allgemeine Teil" des Buches (S. 1 bis 29) führt den Leser in übersichtlicher Weise — allerdings nicht in chronologischer Reihenfolge — in das Gebiet der organischen Metallverbindungen ein, die nach der Auffassung von WERNER, LEY, PFEIFFER unterteilt werden.

Der Verfasser hat jedoch den Rahmen des Titels seines Buches insoweit überschritten, als auch die Sulfosalicylsäure (S. 25 und 111) in die Reihe organischer „Fällungsmittel" einbezogen wird. Die Sulfosalicylsäure ist nur als ein Komplexbildner im negativen Sinne zu betrachten, d. h. indem sie, ähnlich den Di- und Oxycarbonsäuren (z. B. Oxal-Malon-Wein-Säure und anderen mehr), eine Anzahl von Metallen komplex gebunden in Lösung hält, wodurch die Abscheidung von Begleitmetallen mit Hilfe der üblichen anorganischen und organischen Fällungsmittel ermöglicht wird.

Der zweite, „spezielle Teil", enthält genaue, der Originalliteratur wörtlich entnommene Vorschriften der Metallbestimmung und Trennung. Es lassen sich danach *Al*, *Sb*, *Be*, *Pb*, *Cd*, *Ca*, *Fe*, *Ga*, *Au*, *Co*, *Cu*, *Mn*, *Ni*, *Nb*, *Pd*, *Hg*, *Ag*, *Ta*, *Tl*, *Th*, *Ti*, *U*, *V*, *Bi*, *Zn* und *Zr* nicht nur exakt bestimmen, sondern auch zum Teil voneinander und einer Anzahl von anderen Begleitmetallen trennen. Die Möglichkeiten der Trennungen sind so vielseitig, daß eine nähere Beschreibung der Einzelfälle in den Grenzen dieser kurzen Zusammenfassung nicht möglich ist.

Da auch die Mikroverfahren weitgehend berücksichtigt worden sind, wird dem Analytiker (Biochemiker, Pharmakologen), der häufig genötigt ist, mit kleinsten Mengen des Untersuchungsmaterials auszukommen, das Buch als Nachschlagewerk willkommen sein.

Der Referent hält das Buch, für das dem Herausgeber Prof. Dr. W. BÖTTGER und dem Verfasser Dr. W. PRODINGER Dank gebührt, für jedes Laboratorium, in dem anorganische Analyse betrieben wird, nicht nur für empfehlenswert, sondern für unentbehrlich. *R. Berg.*

Steiner, K. und Grassmann, P., Supraleitung. Sammlung Vieweg, Heft 112. Herausgegeben von H. EBERT. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1937. 139 S. 44 Abb. im Text. Geh. 9.60 RM.

Obwohl das Phänomen der Supraleitung schon sehr lange bekannt ist und eine große Literatur darüber existiert, gibt es fast keine zusammenfassende Darstellung von diesem Gebiet. Dies mag nicht zuletzt seinen Grund darin haben, daß es bisher keinen befriedigenden Standpunkt gibt, von dem aus die Supraleitungsprobleme einheitlich behandelt werden könnten. Man nimmt deswegen mit Interesse das Buch von STEINER und GRASSMANN zur Hand.

Die Ordnung des vielfältigen und oft wirklich nicht einfach zu überblickenden experimentellen Materials ist den Verfassern gut gelungen, und jeder, der sich in das Gebiet einarbeiten will, wird ihnen dankbar sein, daß man sich an Hand der einzelnen Kapitel leicht zu der sehr ausführlich zusammengestellten Originalliteratur hinfindet. Der Inhalt der verschiedenen Kapitel, — wie Supraleitung und physikalische und chemische Eigenschaften, Übergangskurven, Dauerströme und Stromverteilung, Magnetisches Verhalten, Thermische Eigenschaften, Hysterese und

Zeiteffekte —, spiegelt deutlich die Fragestellungen wieder, von denen aus immer wieder die experimentellen Arbeiten unternommen werden.

Eine kurze Übersicht über die zahlreichen theoretischen Versuche, vom atomaren Standpunkt aus die Supraleitung zu verstehen, beschließt das Buch. Wenn man auch über den Wert der einzelnen Ansätze verschiedener Meinung sein kann, so wird man doch in jedem Fall lebhaft daran erinnert, wie weit wir vom wirklichen Verständnis der Supraleitung entfernt sind. Ist es doch z. B. unmöglich, irgendein Bild für den Sprungpunkt auch nur annähernd zu begründen. So wird man erneut darauf hingewiesen, wieviel zu tun übrig bleibt. Das Buch kann man jedem Interessenten nur empfehlen. *K. Wirtz.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 27, Magnesium A. Lieferung 1 und 2. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1937. 372 S. 14 Abb. im Text. Geh. 58.— RM.

Mit dieser Lieferung beginnt die unter den heutigen Verhältnissen wohl vielfach dringend erwünschte Bearbeitung des Magnesiums. In bekannter Vollständigkeit werden in diesen Lieferungen das Vorkommen, die Darstellung des Metalls (auch nach den neuen nichtelektrischen direkten Reduktionsverfahren), die Reinigung und die Verarbeitung des Metalles besprochen. Hieran schließen sich in der zweiten Lieferung die Beschreibung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Metalles, sowie der Analysenmethoden. Wie gründlich auf Einzelheiten eingegangen wird, läßt sich z. B. ersehen aus einer mehrseitigen interessanten Zusammenstellung über Helligkeit, Farbtemperatur, Leuchtdauer usw. von Magnesiumband- und Blitzlichtlampen. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 22: Kalium. Lieferung 1 bis 3. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1937. 804 S. 34 Abb. im Text. Geh. 127.— RM.

In diesen Lieferungen werden von Kalium das Vorkommen, Herstellung und Eigenschaften des Metalles behandelt. Daran schließen sich an die Bearbeitung der Verbindungen mit *H*, *O* (50 S.), *N* (76 S.), Halogenen (360 S.), *S* (105 S.) und *Se* und *Te*. Die Kaliindustrie ist noch nicht erläutert, sondern soll erst am Schluß des Bandes besprochen werden. *v. Wartenberg.*

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. IV. Vj. 37. 1200.

Über heteropolare Molekülkolloide. I.

Die Polyacrylsäure, ein Modell des Eiweißes[1])[2]).

185. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen[3]).

Von

Werner Kern.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 10. 37.)

Die Polyacrylsäure wird als einfach gebaute, hochmolekulare Säure mit vielen ionisationsfähigen Stellen im Makromolekül im Hinblick auf natürliche hochmolekulare Säuren und das Eiweiß untersucht. Es wird eine polymerhomologe Reihe von Polyacrylsäuren mit 50 bis 2000 Carboxylgruppen im Makromolekül hergestellt. An Lösungen dieser polywertigen Säuren und ihrer Alkalisalze werden potentiometrische und konduktometrische, osmotische und kryoskopische Messungen ausgeführt.

Die Berechnung der Dissoziationskonstanten der Polyacrylsäuren als polybasische Säuren aus potentiometrischen Messungen der H^+-Aktivität an Lösungen der freien Säuren und der sauren und neutralen Salze ist nicht möglich. Es kann aber eine einfache Beziehung zwischen dem Titrationsgrad und der H^+-Aktivität angegeben werden, die sich an die entsprechende Beziehung bei einbasischen Säuren anschließt. Die Dissoziation der Polyacrylsäuren ist unabhängig vom Polymerisationsgrad.

Die Leitfähigkeit der Lösungen der freien Polyacrylsäuren wird durch die H^+-Ionen bestimmt, die der Alkalisalze der Polyacrylsäuren durch die monovalenten Kationen und die makromolekularen, polyvalenten Anionen. Die Leitfähigkeit der freien Säuren wie auch der Salze ist vom Polymerisationsgrad der Säuren und von der Viscosität der Lösungen unabhängig (Mikro- und Makroviscosität).

Der osmotische Druck wässeriger Lösungen der freien Polyacrylsäuren und ihrer neutralen Alkalisalze ist (wie die H^+-Aktivität und die Leitfähigkeit) unabhängig vom Polymerisationsgrad und von der Viscosität. Der osmotische Druck wässeriger Lösungen der neutralen, polyacrylsauren Alkalisalze ist ferner unabhängig vom Kation (*Li*, *Na*, *K*); er beträgt nur $^1/_5$ des osmotischen Druckes, der aus der analytischen Alkalikonzentration berechnet werden kann. Der Verlauf des osmotischen Druckes einer Polyacrylsäurelösung zeigt mit steigendem Titrationsgrad eine „Pufferung des osmotischen Druckes" der niedervalenten Kationen durch die makromolekularen, polyvalenten Anionen. Hochmolekulare Säuren

[1]) Habilitationsschrift, eingereicht im Mai 1937 bei der math.-naturw. Fakultät der Universität Freiburg i. Br. [2]) 5. Mitteilung über Polyacrylsäuren. 4. Mitteilung: Staudinger und Trommsdorff, Liebigs Ann. Chem. **502** (1933) 201. [3]) 184. Mitteilung: H. Staudinger, C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sörensen-Festschrift 1938, im Druck.

bewirken wahrscheinlich auch im Organismus eine Pufferung des osmotischen Druckes der Kationen, die mit der Pufferung der H^+-Ionen in Lösungen von Säuren und ihren Salzen verglichen werden kann.

Die Arbeiten von H. STAUDINGER[1]) und seinen Mitarbeitern über makromolekulare organische Verbindungen haben zu einer Neueinteilung der Kolloide geführt[2]). Nach dem Bau der gelösten Teilchen lassen sich Molekülkolloide und Micellkolloide unterscheiden, auf Grund der kugelförmigen oder langgestreckten Gestalt der Teilchen Sphärokolloide und Linearkolloide. Kolloidteilchen mit ionisierbaren Gruppen werden als heteropolar, ohne solche Gruppen als homöopolar bezeichnet. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit heteropolaren, makromolekularen Linearkolloiden.

Zu dieser Gruppe von Kolloiden gehören eine große Zahl wichtiger Naturstoffe, z. B. viele Eiweißstoffe[3]), pflanzliche und tierische Nucleinsäuren, hochmolekulare Kohlehydratsäuren (Pektine, Agar), ferner hochmolekulare synthetische Säuren wie die Polyacrylsäure, die Polymethacrylsäure und deren Salze, ebenso das Cellulosexanthogenat, die Viscose. Der molekulare Aufbau der angegebenen Naturstoffe, insbesondere der Proteine[4]), ist sehr kompliziert und in vielen Fällen ungeklärt. Die Schlußfolgerungen aus den experimentellen Befunden sind daher unsicher und häufig widersprechend. Schon die Darstellung und Reinigung des Ausgangsmaterials ist häufig ohne tiefgreifende Veränderung und schwere Schädigung nicht möglich. „Für wenige hochmolekulare Naturkörper erschien deshalb die Arbeit am übersichtlichen Modellstoff so notwendig wie für die Eiweißkörper“[5]). Deshalb wurden schon vor längerer Zeit von STAUDINGER und Mitarbeitern[6]) Untersuchungen an synthetischen

---

[1]) H. STAUDINGER, Die Chemie der hochmolekularen organischen Naturstoffe im Sinne der KEKULEschen Strukturlehre. Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 3019. H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin: J. Springer 1932. Im folgenden als „Buch“ zitiert. Die „Mitteilungen über hochpolymere Verbindungen“. Über die makromolekulare Chemie. Z. angew. Ch. **49** (1936) 801. [2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 2893; **68** (1935) 1682. [3]) BÖHM und SIGNER, Helv. chim. Acta **14** (1931) 1370. [4]) An zusammenfassenden Darstellungen vgl.: PAULI und VALKÓ, Elektrochemie der Kolloide. Wien: J. Springer 1929. Ferner: Kolloidchemie der Eiweißkörper. Leipzig: Steinkopff 1933. LOEB, Die Eiweißkörper. Berlin 1924; u. a. [5]) STAUDINGER und TROMMSDORFF, Buch, S. 333. [6]) STAUDINGER und URECH, Helv. chim. Acta **12** (1929) 1107. STAUDINGER und KOHLSCHÜTTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 2091. STAUDINGER und TROMMSDORFF, Buch, S. 333. Liebigs Ann. Chem. **502** (1933) 201.

heteropolaren Molekülkolloiden, insbesondere an Polyacrylsäuren durchgeführt. Der Vorteil der Modelluntersuchungen liegt in der einfachen, bekannten Konstitution, in der Möglichkeit der Reindarstellung und in der Beständigkeit der Verbindungen im Gegensatz zu den häufig sehr unbeständigen, empfindlichen Naturstoffen[1]).

Die bisherigen Untersuchungen an Polyacrylsäuren[2]) und deren Salzen mit einwertigen Basen beschäftigten sich zur Hauptsache mit den auffallenden Viscositätseigenschaften ihrer Lösungen. Sie haben dazu geführt, die Polyacrylsäure als ein „Modell des Eiweißes" aufzufassen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, diese Vorstellungen zu vertiefen und vor allem die Polyacrylsäure als Typ polybasischer Säuren zu untersuchen.

Bei niederbasischen Säuren kennen wir aus potentiometrischen und konduktometrischen Messungen die Dissoziation in wässeriger Lösung. Wir können die Dissoziationskonstanten und Titrationskurven angeben, die den experimentellen Beobachtungen gerecht werden. Wir kennen auch das osmotische Verhalten. Auf Grund der neuen Anschauungen über die Elektrolyte ist das theoretische Verständnis des Verhaltens der einfachen Elektrolyte erreicht oder mindestens angebahnt. Alle Untersuchungen sind aber nur an niederwertigen Elektrolyten ausgeführt. Die theoretischen Ableitungen gelten nur für Ionen mit wenigen Elementarladungen. Experimentelle Untersuchungen sind z. B. nur bis zu 6-basischen Säuren[3]) durchgeführt. Höherbasische Säuren bekannter Konstitution sind wegen der schwierigen Herstellung nicht untersucht[4]).

Hier sollen die vorliegenden Versuche an Polyacrylsäuren und ihren Salzen ansetzen. Es können Polyacrylsäuren hergestellt werden mit bis zu 2000 Carboxylgruppen im Molekül[5]). Wir können also eine

[1]) So erleiden sowohl Lösungen von Kautschuk in Benzol wie auch Lösungen von Cellulose in SCHWEIZERS Reagens außerordentlich leicht irreversible Änderungen, die eine Untersuchung erschweren. [2]) Vgl. Anm. 6, S. 250. [3]) MAXWELL und PARTINGTON (Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 922) untersuchen die aromatischen Polycarbonsäuren von der Benzoesäure bis zur Mellithsäure. [4]) BEILSTEIN gibt als höchstwertige dargestellte Säuren Penta- und Hexacarbonsäuren an, die teilweise sehr unbeständig sind. Z. B.: Propan-1,1,2,2,3-pentacarbonsäure. Als Ester polybasischer Säuren ist beschrieben: Octan-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8-tetradecacarbonsäureester. BISCHOFF, Ber. dtsch. chem. Ges. **21** (1888) 2115. [5]) Der Polymerisationsgrad der polymeren Säuren wurde auf Grund der Untersuchungen von STAUDINGER und TROMMSDORFF (Liebigs Ann. Chem. **502** (1933) 201) durch Viscositätsmessungen ermittelt. Dieser viscosimetrisch bestimmte Polymerisationsgrad

polymerhomologe Reihe von makromolekularen Säuren bekannter Konstitution mit bis zu 2000 dissoziierbaren Carboxylgruppen und deren Salze untersuchen. Es war zu erwarten, daß so hochbasische Säuren durch die Häufung ionisationsfähiger Stellen im Makromolekül Eigenschaften zeigen werden, die von denen der niederbasischen Säuren stark abweichen.

Die polymerhomologen Polyacrylsäuren werden durch Polymerisation von wässerigen Lösungen reiner Acrylsäure erhalten. Die Reinigung geschah durch Fraktionierung, Dialyse und Elektrodialyse. Die polymeren Säuren sind harte, zähe Massen, die sich in Wasser unter starker Quellung zu viscosen Lösungen lösen[1]).

Die vorliegenden Untersuchungen erstrecken sich auf die Dissoziation (elektrometrische und konduktometrische Messungen), den osmotischen Druck (kryoskopische und osmotische Messungen) und das viscosimetrische Verhalten der freien Polyacrylsäuren und ihrer Alkalisalze in wässerigen Lösungen.

Die Arbeit hat folgende Abschnitte:

A. Die Titrationskurve der Polyacrylsäuren.

B. Die Leitfähigkeit der Polyacrylsäuren und ihrer Salze.

C. Der osmotische Druck der Polyacrylsäuren und ihrer Salze.

Über das viscosimetrische Verhalten der Polyacrylsäuren und ihrer Salze berichtet die nachfolgende Arbeit.

A. Die Titrationskurve der Polyacrylsäuren.

Wir betrachten zuerst eine einbasische Säure:

Bei der Titration der wässerigen Lösung einer einbasischen Säure mit einer starken Base bezeichnen wir als Titrationsgrad[2]) α':

$$\alpha' = \frac{c_k}{c} + \frac{c_h - c_{oh}}{c} = \frac{c_k}{c} + \frac{h - oh}{c}. \qquad (1a)$$

ist wahrscheinlich von dem osmotischen Polymerisationsgrad verschieden, da wir annehmen können, daß auch die Makromoleküle der Polyacrylsäuren wie die der Polystyrole verzweigt sind.

[1]) Über die Darstellung und Reinigung der Polyacrylsäuren wird an anderer Stelle berichtet. [2]) H. S. Simms (J. Amer. chem. Soc. 48 (1926) 1239) bezeichnet eine ähnliche Größe, bei der aber statt der Äquivalentkonzentrationen molare Konzentrationen eingesetzt werden, als „korrigierte Basenäquivalente". Für einbasische Säuren und Basen sind die beiden Ausdrücke gleich, unterscheiden sich aber für mehrbasische Säuren. Bei polybasischen Säuren können häufig die Basizität, das Molekulargewicht, die molare Konzentration und damit auch die korrigierten Basenäquivalente nicht angegeben werden. Dagegen kann bei polyvalenten Säuren die Äquivalentkonzentration bestimmt und damit auch der Titrationsgrad berechnet werden.

Hierbei ist:

c_k = Äquivalentkonzentration des Kations,
c_h = Äquivalentkonzentration und h = Aktivität des H^+,
c_{oh} = Äquivalentkonzentration und oh = Aktivität des OH^-,
c = Äquivalentkonzentration der Säure.

Der Titrationsgrad α' gegen p_h aufgetragen liefert die Titrationskurve[1]). Wenn wir an Stelle der Konzentrationen die Aktivitäten einsetzen, erhalten wir aus dem Titrationsgrad den Dissoziationsgrad α:

$$\alpha = \frac{a_k}{c} + \frac{h - oh}{c}. \tag{1b}$$

a_k = Aktivität des Kations.

Für den Dissoziationsgrad α einer einbasischen Säure gilt die Beziehung:

$$\alpha = k/(k+h), \tag{2a}$$

wobei k die Dissoziationskonstante ist. Entsprechend gilt für den Dissoziationsrest[2]) ϱ:

$$\varrho = 1 - \alpha = h/(h+k). \tag{2b}$$

α gegen p_h aufgetragen ergibt die Dissoziationskurve, ϱ gegen p_h entsprechend die Dissoziationsrestkurve.

Setzt man in Gleichung (2a) an Stelle des Dissoziationsgrades α den Titrationsgrad α'

$$\alpha' = k'/(k'+h), \tag{2c}$$

so kann man hieraus eine „Titrationskonstante" k'[3]) berechnen, die die Titrationskurve charakterisiert, wie die Dissoziationskonstante k die Dissoziationskurve.

Nun gehen wir zu polybasischen Säuren über, bei denen die Verhältnisse wesentlich komplizierter liegen. Die Molekülkette der Polyacrylsäure hat auf Grund der Kenntnis der Polymerisation von Vinylverbindungen folgende Struktur[4]):

$$-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{CH}-\left[CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{CH}-\right]_n CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{CH}-$$

Diese Struktur ist für die Eigenschaften der Polyacrylsäuren als polybasische Säuren verantwortlich[5]). Dabei werden die unbekannten Endgruppen und etwa vorhandene Ver-

[1]) Diese Titrationskurve unterscheidet sich von derjenigen, die SIMMS (loc. cit.) durch Auftragen der korrigierten Basenäquivalente erhält, ebenso, wie sich Titrationsgrad und korrigierte Basenäquivalente unterscheiden. [2]) MICHAELIS, Biochem. Z. **33** (1911) 182. Wasserstoffionenkonzentration, S. 42. [3]) Diese Titrationskonstante unterscheidet sich bei mehrbasischen Säuren von der von SIMMS (loc. cit.) benutzten Titrationskonstante. [4]) STAUDINGER und URECH, Helv. chim. Acta **12** (1929) 1111. [5]) Die Polyacrylsäure besitzt als Bauelement die Struktur der Propionsäure, oder noch besser der Isobuttersäure. Deshalb wurde bei der Untersuchung häufig ein Vergleich mit der Isobuttersäure durchgeführt.

zweigungsstellen[1]) entsprechend ihrem geringen Anteil von untergeordneter Bedeutung sein. Der Polymerisationsgrad P[2]) gibt gleichzeitig die Basizität der polymeren Säuren an. Für die Dissoziation der Polyacrylsäuren gilt deshalb:

$$H_P S \rightleftarrows x H^+ + H_{P-x} S^{(x-)}.$$

Betrachtet man die Dissoziation einer P-basischen Säure als Stufenreaktion, so läßt sich, wie dies von MICHAELIS[3]), BJERRUM[4]), PAULI und VALKÓ[5]) durchgeführt worden ist, für die P-stufige Dissoziation ein Gleichungssystem mit P Dissoziationskonstanten aufstellen. Wir wollen mit PAULI als Dissoziationsrest der hochmolekularen Säure das Verhältnis der nicht dissoziierten Wasserstoffionen zur Äquivalentkonzentration c bezeichnen[6]). Unter der Voraussetzung, daß die dissoziierenden Gruppen im Molekül gleich sind und sich nicht beeinflussen, also genügenden Abstand voneinander haben, gilt nach der Ableitung von PAULI und VALKÓ für den Dissoziationsrest die Gleichung (2b). Dies bedeutet, daß die polybasische Säure sich verhält wie eine einbasische Säure mit der Dissoziationskonstante k[7]).

Wie schon angegeben, setzt die Ableitung von PAULI und VALKÓ voraus, daß sich die dissoziierenden Gruppen der polybasischen Säure nicht beeinflussen. Diese Voraussetzung trifft z. B. für die Polyacrylsäuren nicht zu. Eine allgemeine Lösung des Gleichungssystems der P-stufigen Dissoziation unter der Annahme, daß die dissoziierenden Gruppen sich beeinflussen, ist, da dieser Einfluß bisher nicht faßbar ist, nicht möglich. Hierbei ist zu bedenken, daß es sich bei den Polyacrylsäuren um Gemische polymerhomologer Säuren handelt, daß also auch noch eine Betrachtung der Polymolekularität[8]) hinzukommt.

---

[1]) Über eine Verzweigungsreaktion des Polystyrols vgl.: STAUDINGER und SCHULZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2334. [2]) Vgl. Anm. 5, S. 251. [3]) L. MICHAELIS, Biochem. Z. **106** (1920) 83. [4]) BJERRUM, Ergeb. exakt. Naturwiss. **5** (1927) Berlin. [5]) PAULI und VALKÓ, Elektrochemie der Kolloide. Wien 1929. S. 112. [6]) Der von MICHAELIS (loc. cit.) eingeführte Begriff des Dissoziationsrestes als das Verhältnis der ungeladenen Moleküle zur analytischen Konzentration der Säure ist für hochmolekulare Säuren mit etwa 1000 dissoziationsfähigen Gruppen im Molekül gleich 0, da in Lösung jedes Molekül mindestens eine Ladung trägt. [7]) k ist die mittlere Dissoziationskonstante der polybasischen Säure; dabei gilt nach PAULI-VALKÓ für die Einzeldissoziationskonstante der $i$ten Stufe:

$$k_i = \frac{p - i + 1}{i} \cdot k.$$

[8]) Es ist zweckmäßiger, von „Polymolekularität" zu sprechen als von Dispersität, wenn man ausdrücken will, daß ein makromolekularer Stoff aus einem

Von VAN SLYKE[1]) und SIMMS[2]) sind Verfahren angegeben worden, um aus experimentellen Daten die Dissoziationskonstanten mehrbasischer Säuren zu berechnen. Eine polybasische Säure mit z. B. 1000 dissoziationsfähigen *COOH*-Gruppen im Makromolekül ist theoretisch durch 1000 Dissoziationskonstanten charakterisiert. Wenn wir einmal ganz davon absehen, daß alle Methoden zu ihrer Bestimmung versagen, so wäre auch mit der Angabe der 1000 Dissoziationskonstanten für die Beschreibung der 1000-basischen Säure nicht viel gewonnen. Es wurde deshalb ein anderer Weg beschritten.

Die Polyacrylsäuren wurden nicht als polybasische, sondern als einbasische Säuren behandelt und dabei rein formal Beziehungen angewandt, die für einbasische Säuren Gültigkeit haben.

Der Titrationsgrad kann definitionsgemäß für jede Säure unabhängig von ihrer Basizität angegeben werden[3]); er wurde für die Polyacrylsäuren nach (1a) berechnet. Dann ergibt sich aus Gleichung (2c) die Titrationskonstante k'.

Die experimentelle Untersuchung ergab folgendes:

Es wurden an Polyacrylsäuren verschiedenen Polymerisationsgrades und zum Vergleich an Isobuttersäure potentiometrische Messungen[4]) der H^+-Aktivität h in Abhängigkeit von der grundmolaren Konzentration c_{gm}[5]) und dem Titrationsgrad α' durchgeführt.

Tabelle 1 zeigt, daß h innerhalb der Fehlergrenze unabhängig ist vom Polymerisationsgrad der Polyacrylsäuren, ebenso unabhängig von der spezifischen Viscosität der gleichkonzentrierten Lösungen, wobei diese um etwa eine Größenordnung variiert. Die Polyacrylsäure ist als polybasische Säure stärker als die Isobuttersäure.

Die Abhängigkeit der H^+-Aktivität h und des p_h von der Konzentration der Polyacrylsäuren zeigen Tabelle 2 und die Fig. 1 und 2. In niederen Konzentrationen verhalten sich Isobuttersäure und Poly-

---

Gemisch von Polymerhomologen besteht. Eine makromolekulare Substanz kann nämlich gleichzeitig „polymolekular" und polydispers sein; z. B. ist im Kautschuklatex ein polymolekularer Kohlenwasserstoff im Serum polydispers gelöst. Vgl.: G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem., im Druck.

[1]) VAN SLYKE, J. biol. Chem. **52** (1922) 525. HASTINGS und VAN SLYKE, J. biol. Chem. **53** (1922) 269. [2]) SIMMS, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 1239, 1251. SIMMS und LEVENE, J. biol. Chem. **70** (1926) 319. [3]) Vgl. Anm. 2, S. 252. [4]) Hellige Röhrenpotentiometer (Genauigkeit 2 mV). Wasserstoff-, Chinhydron- und Glaselektrode. [5]) Eine 1-grundmolare Lösung enthält 1 Grundmolekül = 72 g Polyacrylsäure in 1000 cm³ Lösung bei 20° C. Die grundmolare Konzentration ist in unserem Falle mit der Äquivalentkonzentration (Normalität) identisch.

Tabelle 1. Die Wasserstoffionenaktivität h von 0·0625 norm.[1]) Polyacrylsäurelösungen in reinem Wasser in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad und der spezifischen Viscosität (20°).

P*)	η_{sp}	η_{sp}/c_{gm}	h
1	—	—	$0{\cdot}85 \cdot 10^{-3}$
Isobuttersäure			
200	0·47	7·6	$1{\cdot}07 \cdot 10^{-3}$
340	0·80	12·8	$1{\cdot}07 \cdot 10^{-3}$
600	1·48	23·7	$1{\cdot}05 \cdot 10^{-3}$
900	2·53	40·5	$0{\cdot}98 \cdot 10^{-3}$
2000	5·43	87·0	$1{\cdot}05 \cdot 10^{-3}$

*) P = Polymerisationsgrad.

acrylsäuren ähnlich. Der Titrationsgrad α' der reinen Säuren stellt gleichzeitig den Anteil der dissoziierten *COOH*-Gruppen im Verhältnis zur Anzahl der im Molekül vorhandenen *COOH*-Gruppen dar; er wächst, wie zu erwarten, mit steigender Verdünnung (Tabelle 2).

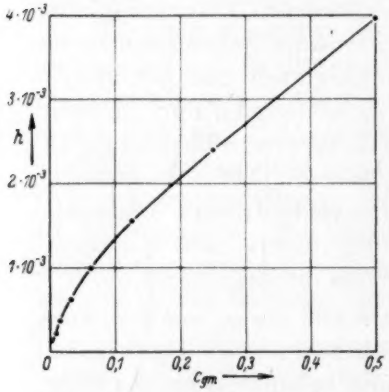


Fig. 1. Die Wasserstoffionenaktivität h von wässerigen Lösungen der Polyacrylsäure ($P = 900$) in Abhängigkeit von der Konzentration c_{gm} bei 20°.

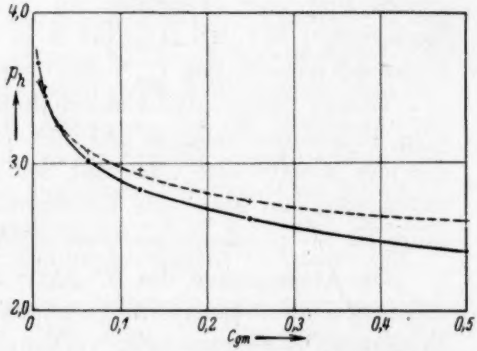


Fig. 2. p_h von Lösungen der Polyacrylsäure ($P = 900$) (●) und der Isobuttersäure (+) in Abhängigkeit von der Konzentration c_{gm} bei 20°.

Die nach Gleichung (2c) berechneten Titrationskonstanten k' nehmen mit steigender Konzentration c_{gm} der Polyacrylsäuren zu; dagegen sind die k-Werte der Isobuttersäure konstant (Tabelle 2).

[1]) Vgl. Anm. 5, S. 255.

Tabelle 2. Wasserstoffionenaktivität h, Titrationsgrad α', Titrationskonstante k' und Anteil der dissoziierten Gruppen bei Polyacrylsäuren und Isobuttersäure in Abhängigkeit von der Konzentration c_{gm} (20°).

c	h	$\alpha = \alpha'$	$k = k'$
	Isobuttersäure ($P=1$)		
0·0078	$0{\cdot}289 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}70 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$
0·0156	$0{\cdot}324 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}08 \cdot 10^{-2}$	$(0{\cdot}7) \cdot 10^{-5}$
0·0313	$0{\cdot}590 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}88 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$
0·0625	$0{\cdot}852 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}36 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$
0·125	$1{\cdot}12 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}90 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$
0·250	$1{\cdot}82 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}73 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$
0·500	$2{\cdot}46 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}49 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$

c_{gm}	h	α'	k'	Auf eine COO^--Gruppe kommen $COOH$-Gruppen
	Polyacrylsäure $P=340$			
0·0156	$0{\cdot}316 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}09 \cdot 10^{-2}$	$0{\cdot}54 \cdot 10^{-5}$	48
0·0313	$0{\cdot}550 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}76 \cdot 10^{-2}$	$0{\cdot}97 \cdot 10^{-5}$	56
0·0625	$0{\cdot}871 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}39 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}22 \cdot 10^{-5}$	71
0·125	$1{\cdot}41 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}13 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}60 \cdot 10^{-5}$	87
0·250	$2{\cdot}29 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}92 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}10 \cdot 10^{-5}$	108
0·500	$3{\cdot}98 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}80 \cdot 10^{-2}$	$3{\cdot}20 \cdot 10^{-5}$	125
	Polyacrylsäure $P=900$			
0·0078	$0{\cdot}219 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}85 \cdot 10^{-2}$	$0{\cdot}63 \cdot 10^{-5}$	35
0·0156	$0{\cdot}372 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}38 \cdot 10^{-2}$	$0{\cdot}91 \cdot 10^{-5}$	41
0·0313	$0{\cdot}617 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}97 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}24 \cdot 10^{-5}$	50
0·0625	$0{\cdot}977 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}56 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}55 \cdot 10^{-5}$	63
0·125	$1{\cdot}55 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}24 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}94 \cdot 10^{-5}$	80
0·250	$2{\cdot}40 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}96 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}32 \cdot 10^{-5}$	104
0·500	$3{\cdot}98 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}80 \cdot 10^{-2}$	$3{\cdot}20 \cdot 10^{-5}$	125

Mit steigendem Titrationsgrad α' nimmt k' der polymeren Säuren sehr stark ab (Tabelle 3a und 3b); Beziehung (2c) ist also keineswegs erfüllt.

Tabelle 3a. Wasserstoffionenaktivität h, Titrationsgrad α', Titrationskonstante k' einer Polyacrylsäure ($P=50$). $c_{gm}=0{\cdot}1$ (20°).

c_{Na}	h	α'	k'
0·00	$2{\cdot}14 \cdot 10^{-3}$	0·0214	$4{\cdot}67 \cdot 10^{-5}$
0·01	$1{\cdot}15 \cdot 10^{-4}$	0·1012	$1{\cdot}29 \cdot 10^{-5}$
0·02	$2{\cdot}35 \cdot 10^{-5}$	0·2002	$5{\cdot}88 \cdot 10^{-6}$
0·03	$7{\cdot}76 \cdot 10^{-6}$	0·3001	$3{\cdot}33 \cdot 10^{-6}$
0·04	$3{\cdot}09 \cdot 10^{-6}$	0·40	$2{\cdot}06 \cdot 10^{-6}$
0·05	$1{\cdot}23 \cdot 10^{-6}$	0·50	$1{\cdot}23 \cdot 10^{-6}$
0·06	$4{\cdot}27 \cdot 10^{-7}$	0·60	$6{\cdot}41 \cdot 10^{-7}$
0·07	$1{\cdot}86 \cdot 10^{-7}$	0·70	$4{\cdot}34 \cdot 10^{-7}$
0·08	$5{\cdot}01 \cdot 10^{-8}$	0·80	$2{\cdot}00 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 3b. Wasserstoffionenaktivität h, Titrationsgrad α', Titrationskonstante k' einer Polyacrylsäure ($P=340$). $c_{gm}=0{\cdot}0625$ (20°).

c_{Na}	h	α'	k'
0·0000	$1{\cdot}12\cdot10^{-3}$	0·018	$2{\cdot}05\cdot10^{-5}$
0·0005	$7{\cdot}58\cdot10^{-4}$	0·020	$1{\cdot}55\cdot10^{-5}$
0·001	$5{\cdot}25\cdot10^{-4}$	0·025	$1{\cdot}35\cdot10^{-5}$
0·002	$3{\cdot}47\cdot10^{-4}$	0·038	$1{\cdot}37\cdot10^{-5}$
0·004	$1{\cdot}45\cdot10^{-4}$	0·066	$1{\cdot}03\cdot10^{-5}$
0·008	$4{\cdot}37\cdot10^{-5}$	0·130	$6{\cdot}53\cdot10^{-6}$
0·016	$7{\cdot}42\cdot10^{-6}$	0·256	$2{\cdot}55\cdot10^{-6}$
0·032	$5{\cdot}75\cdot10^{-7}$	0·512	$6{\cdot}03\cdot10^{-7}$
0·040	$1{\cdot}95\cdot10^{-7}$	0·640	$3{\cdot}47\cdot10^{-7}$
0·050	$3{\cdot}31\cdot10^{-8}$	0·800	$1{\cdot}32\cdot10^{-7}$

Trägt man nun diese nach Gleichung (2c) berechneten k'-Werte der Tabellen 3a und 3b logarithmisch gegen p_h auf (Fig. 3), so erhält man in erster Näherung eine Gerade[1]). $\log k'$ ist demnach eine lineare Funktion von p_h, k' also eine einfache Funktion von h. Es ergibt sich:

$$-\log k' = A \cdot p_h - \log k'_0, \tag{3}$$

oder

$$k' = k'_0 \cdot h^A. \tag{4}$$

Für die Polyacrylsäuren ergibt sich: $k'_0 = 10^{-3}$, und in guter Näherung $A = {}^1/_2$, also

$$k' = 10^{-3} \cdot \sqrt{h}. \tag{4a}$$

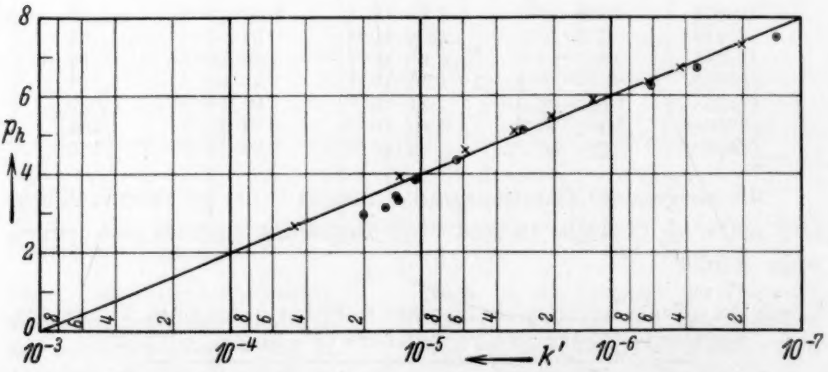


Fig. 3. Die Titrationskonstante k' [Gleichung (2c)] von Polyacrylsäuren ($P=50$ × und $P=340$ ⊙) in Abhängigkeit vom p_h.

Die Polyacrylsäure ist also als polybasische Säure nicht durch eine einzige Titrationskonstante gekennzeichnet. Auch die Angabe

[1]) Ob die vorhandenen Abweichungen systematisch sind, muß noch untersucht werden.

einer mittleren Dissoziationskonstante ist wertlos, da diese das Verhalten der polymeren Säuren nicht wiederzugeben vermag. Die Berechnung von Einzeldissoziationskonstanten bei stufenweiser Dissoziation ist nicht möglich. Das Verhalten der polybasischen Säuren kann aber mit Hilfe von (4) und Einsetzen in (2c) wiedergegeben werden:

$$\alpha' = \frac{1}{1 + h/(k'_0 \cdot h^A)} = \frac{k'_0}{k'_0 + h^{1-A}}. \tag{5}$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte erhalten wir für die Polyacrylsäuren:

$$\alpha' = \frac{1}{1 + 10^3 \sqrt{h}}. \tag{5a}$$

Die Bedeutung der Beziehung (5) liegt darin, daß auch für eine hochmolekulare polybasische Säure, bei der Dissoziationskonstanten der einzelnen Dissoziationsstufen nicht angegeben werden können, eine einfache Beziehung zwischen dem Titrationsgrad und der H^+-Aktivität existiert, die sich eng an die entsprechende Beziehung bei einbasischen Säuren anschließt.

Die Konstante A (oder $1-A$) hängt wahrscheinlich von der Konstitution, insbesondere vom Abstand der ionisierbaren Gruppen im Molekül der hochmolekularen Säure ab. Ihre Bedeutung kann erst erkannt werden, wenn noch andere hochmolekulare Säuren zur Untersuchung gelangen.

Fig. 4 zeigt für zwei Polyacrylsäuren ($P = 50$ und 340) die Abhängigkeit des Titrationsgrades α' vom p_h. Nach (5a) berechnete Werte sind ebenfalls eingezeichnet. Zum Vergleich ist ferner die Titrationskurve einer einbasischen Säure der Titrationskonstante 10^{-6} angegeben.

In der Literatur finden sich Untersuchungen an einer Reihe von hochmolekularen Säuren, z. B. von Hammarsten[1]) und Simms und Levene[2]) an Nucleinsäuren, von Thomas und Murray[3]), Pauli und Ripper[4]), Briggs[5]) an Gummi arabicum, von Hoffmann und Gortner[6]) an Agar, ferner von Chowdbury[7]) und Sakurada[8]) an Celluloseglykolsäureäther. Die Messungen dieser Autoren sollen mit den Messungen an Polyacrylsäuren an Hand der angegebenen Be-

[1]) Hammarsten, Biochem. Z. **144** (1924) 383. [2]) Simms und Levene, J. biol. Chem. **70** (1926) 319, 327. [3]) Thomas und Murray, J. physic. Chem. **32** (1928) 676. [4]) Pauli und Ripper, Kolloid-Z. **62** (1933) 162. [5]) Briggs, J. physic. Chem. **38** (1934) 867. [6]) Hoffmann und Gortner, J. biol. Chem. **65** (1925) 371. [7]) Chowdbury, Biochem. Z. **148** (1924) 76. [8]) Sakurada, Z. angew. Ch. **42** (1929) 640.

ziehungen verglichen werden. Es hat sich gezeigt, daß z. B. für Thymusnucleinsäure[1]) die Gleichungen (4) und (5) erfüllt sind.

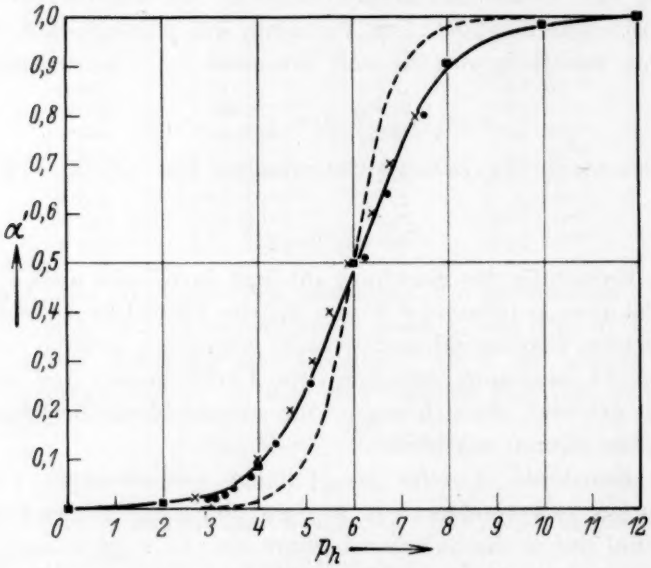


Fig. 4. Titrationskurve der Polyacrylsäuren ($P = 50$ ×; $P = 340$ ●).
——— Nach Gleichung (5a) berechnete Kurve (■).
– – – – Titrationskurve einer einbasischen Säure.

Für Lösungen der reinen Polyacrylsäuren besteht eine einfache Beziehung zwischen der Konzentration c_{gm} und der H^+-Aktivität h. $\log c_{gm}$ zeigt innerhalb des angewandten Konzentrationsbereiches lineare Abhängigkeit vom p_h (Fig. 5).

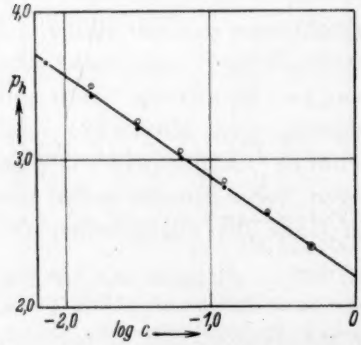


Fig. 5. p_h von Lösungen der Polyacrylsäuren ($P = 900$ ●), ($P = 340$ ○) in Abhängigkeit von $\log c_{gm}$ (20°).

Hieraus ergibt sich

$$p_h = a \cdot \log c_{gm} - \log h_1. \qquad (6)$$

Mit sehr guter Näherung ist $a = -2/3$

$$p_h = -2/3 \cdot \log c_{gm} - \log h_1, \qquad (6a)$$

aus (6a) folgt:

$$h = h_1 \cdot c_{gm}^{2/3}. \qquad (7)$$

(7) ergibt sich auch als Näherungsgleichung aus Gleichung (5a), wenn (5a) auf die reine Polyacrylsäure angewandt wird. Beziehung (7) erlaubt innerhalb ihrer Gültigkeitsgrenzen die Berechnung der H^+-Aktivität aus der Konzentration c_{gm} der Polyacrylsäuren. Da sie unabhängig vom Polymerisationsgrad ist, so kann

[1]) Messungen von HAMMARSTEN.

auch für Lösungen jeder reinen Polyacrylsäure die H^+-Aktivität angegeben werden. Diese Beziehung hat z. B. für die Auswertung der Viscositätsmessungen von TROMMSDORFF, die in der nachstehenden Arbeit durchgeführt wird, Bedeutung.

B. Die Leitfähigkeit der Polyacrylsäuren und ihrer Salze.

Die Leitfähigkeitsmessungen[1]) wurden nach der Brückenmethode ausgeführt. Als Spannungsquelle diente zuerst ein tonfrequenter Sender mit induktiver Koppelung, als Nullinstrument ein Telephon; um ein scharfes Tonminimum zu erhalten, wurde der Telephonstrom zuvor durch einen Röhrenverstärker verstärkt. Bei den späteren Messungen wurde erdschlußfreie 50-periodige Wechselspannung (mit Eisenwasserstoffwiderständen zum Spannungsausgleich) und als Nullinstrument ein empfindliches Wechselstrominstrument der Firma Ruhstrat benutzt. Die Messungen wurden bei $20{\cdot}0° \pm 0{\cdot}05°$ (Wasserthermostat) in einem Leitfähigkeitsgefäß aus Jenaer Glas mit platinierten Platinelektroden ausgeführt; das Gefäß hatte eine Zellkonstante $C = 0{\cdot}0642$. Die spezifische Leitfähigkeit des verfügbaren Leitfähigkeitswassers war $1{\cdot}2$ bis $1{\cdot}6 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$.

Da die Polyacrylsäure eine schwache Säure ist, ihre Salze aber nach den heutigen Anschauungen über Elektrolyte zu den starken Elektrolyten gerechnet werden müssen, ist eine getrennte Behandlung notwendig.

I. Die Leitfähigkeit wässeriger Lösungen der freien Polyacrylsäuren.

Die Leitfähigkeit wässeriger Polyacrylsäurelösungen beruht auf der Anwesenheit der H^+-Ionen und der hochmolekularen Polyacrylsäure-Anionen. Die spezifische Leitfähigkeit der Polyacrylsäure ist wie die elektrometrische H^+-Aktivität unabhängig vom Polymerisationsgrad ($P = 200$ bis 2000) und unabhängig von der Viscosität der Lösungen (Tabelle 4).

Tabelle 4. Spezifische und Äquivalentleitfähigkeit von 0·0625 norm. wässerigen Lösungen von Polyacrylsäuren bei 20° in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad und der Viscosität.

P	η_{sp}	η_{sp}/c_{gm}	$\varkappa$	λ_c
1	—	<0·1	$3{\cdot}28 \cdot 10^{-4}$	5·24
Isobuttersäure				
200	0·47	7·6	$3{\cdot}45 \cdot 10^{-4}$	5·52
340	0·80	12·8	$3{\cdot}04 \cdot 10^{-4}$	4·87
900	2·53	40·5	$3{\cdot}29 \cdot 10^{-4}$	5·27
2000	5·43	87·0	$3{\cdot}16 \cdot 10^{-4}$	5·06

Dieses Ergebnis ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert. Es beweist, daß die Größe der Kolloidteilchen keinen Einfluß auf die

[1]) Die Messungen habe ich mit Unterstützung der Herren Dr. PLÖTZE und Dr. RIEDINGER in dem Freiburger Physikalischen Institut ausgeführt, wofür ich diesen Herren herzlich danke. Ebenso bin ich Herrn Geheimrat MIE und Herrn Prof. STEINKE für ihr Entgegenkommen zu großem Dank verpflichtet.

Beweglichkeit der H^+ hat, daß also die H^+ als Gegenionen (im Sinne von PAULI) und die hochmolekularen Säureanionen unabhängig voneinander im elektrischen Felde wandern. Außerdem zeigt dieses Ergebnis, daß die „Makroviscosität", die wir mit den gewöhnlichen Methoden z. B. im Viscosimeter messen, die Beweglichkeit der H^+ nicht beeinflußt; für die Beweglichkeit der H^+ ist vielmehr entsprechend den Anschauungen von ARRHENIUS[1]) und LÜDEKING[2]), die Leitfähigkeitsmessungen in Gelatinelösungen vornahmen, und GREEN[3]) die „Mikroviscosität" maßgebend. Die hochmolekularen Säureanionen bilden ein weitmaschiges Netzwerk, das zwar die Makroviscosität der Lösung stark beeinflußt, das aber die Bewegungen der Wasserstoffionen nicht hindert.

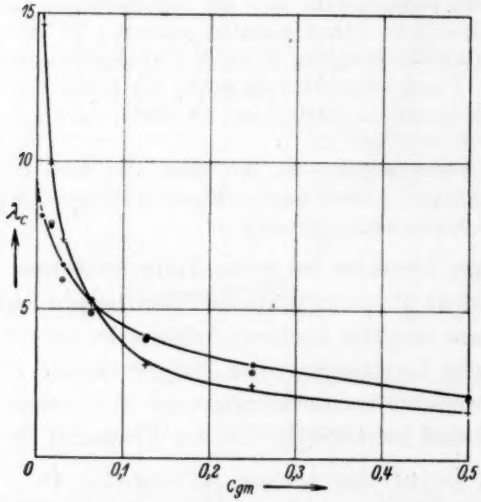


Fig. 6. Äquivalentleitfähigkeit von wässerigen Lösungen der Isobuttersäure (+) und von Polyacrylsäuren ($P = 340$ ⊙; $P = 900$ ●) in Abhängigkeit von der Konzentration c_{gm} bei 20°.

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit zweier Polyacrylsäuren (Polymerisationsgrad 340 und 900) und der Isobuttersäure von der Konzentration ist aus der Fig. 6 und den Tabellen 5a bis 5c ersichtlich. Die Werte für die Polyacrylsäuren liegen nahe beieinander und können annähernd durch eine Kurve wiedergegeben werden. In hohen Konzentrationen sind die Polyacrylsäuren als mehrbasische Säuren stärker als die Isobuttersäure. In niederen Konzentrationen kehrt sich dieses Verhältnis um; die Isobuttersäure zeigt höhere Leitfähigkeit, also stärkere Dissoziation als die Polyacrylsäuren. Der Grenzwert der Äquivalentleitfähigkeit für die Konzentration 0 kann auf Grund der vorhandenen Messungen aus der Kurve der Fig. 6 nicht

[1]) ARRHENIUS, Öfvers. d. Stockh. Acad. **6** (1885) 121. [2]) LÜDEKING, Wiedemanns Ann. **37** (1889) 172. [3]) GREEN, J. chem. Soc. London **93** (1908) 2023. Vgl.: HATSCHEK, Viscosität der Flüssigkeiten 1929, S. 158. ULICH in Hand- und Jahrbuch der chem. Physik, Bd. 6 II, S. 150. Leipzig 1933.

entnommen werden. Hierzu sind Leitfähigkeitsmessungen an sehr verdünnten Lösungen in sehr reinem Leitfähigkeitswasser notwendig.

Tabelle 5a. Leitfähigkeit von Isobuttersäure bei 20° in wässeriger Lösung. Vergleich mit der elektrometrischen H^+-Aktivität.

c	$\varkappa$	λ_c	h	α	u_h	$z_h = 10^{-3} \cdot u_h \cdot h$
0·5	$7{\cdot}92 \cdot 10^{-4}$	1·59	$2{\cdot}46 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}49 \cdot 10^{-2}$	319	$7{\cdot}84 \cdot 10^{-4}$
0·25	$6{\cdot}17 \cdot 10^{-4}$	2·47	$1{\cdot}82 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}73 \cdot 10^{-2}$	320	$5{\cdot}81 \cdot 10^{-4}$
0·125	$4{\cdot}52 \cdot 10^{-4}$	3·12	$1{\cdot}12 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}90 \cdot 10^{-2}$	321	$3{\cdot}57 \cdot 10^{-4}$
0·0625	$3{\cdot}28 \cdot 10^{-4}$	5·24	$0{\cdot}852 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}36 \cdot 10^{-2}$	321	$2{\cdot}74 \cdot 10^{-4}$
0·0313	$2{\cdot}30 \cdot 10^{-4}$	7·35	$0{\cdot}590 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}88 \cdot 10^{-2}$	322	$1{\cdot}90 \cdot 10^{-4}$
0·0156	$1{\cdot}54 \cdot 10^{-4}$	9·90	$0{\cdot}324 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}08 \cdot 10^{-2}$	323	$1{\cdot}05 \cdot 10^{-4}$
0·0078	$1{\cdot}14 \cdot 10^{-4}$	14·62	$0{\cdot}289 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}70 \cdot 10^{-2}$	324	$0{\cdot}936 \cdot 10^{-4}$
0·0000		~ 100		(1·0)	324·5	

Tabelle 5b. Leitfähigkeit der Polyacrylsäure $P = 340$ bei 20° in wässeriger Lösung. Vergleich mit der elektrometrischen H^+-Aktivität.

c_{gm}	$\varkappa$	λ_c	h	α'	u_h	$z_h = 10^{-3} \cdot u_h \cdot h$
0·5	$1{\cdot}05 \cdot 10^{-3}$	2·09	$3{\cdot}98 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}80 \cdot 10^{-2}$	319	$1{\cdot}27 \cdot 10^{-3}$
0·25	$7{\cdot}31 \cdot 10^{-4}$	2·92	$2{\cdot}29 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}92 \cdot 10^{-2}$	320	$7{\cdot}32 \cdot 10^{-4}$
0·125	$4{\cdot}86 \cdot 10^{-4}$	3·99	$1{\cdot}41 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}13 \cdot 10^{-2}$	320	$4{\cdot}51 \cdot 10^{-4}$
0·0625	$3{\cdot}04 \cdot 10^{-4}$	4·87	$0{\cdot}871 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}39 \cdot 10^{-2}$	321	$2{\cdot}80 \cdot 10^{-4}$
0·0313	$1{\cdot}87 \cdot 10^{-4}$	5·96	$0{\cdot}550 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}76 \cdot 10^{-2}$	322	$1{\cdot}77 \cdot 10^{-4}$
0·0156	$1{\cdot}08 \cdot 10^{-4}$	6·92	$0{\cdot}316 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}09 \cdot 10^{-2}$	323	$1{\cdot}02 \cdot 10^{-4}$
0·0000		$\sim 9{\cdot}10$		$(3{\cdot}0 \cdot 10^{-2})$	324·5	

Tabelle 5c. Leitfähigkeit der Polyacrylsäure $P = 900$ bei 20° in wässeriger Lösung. Vergleich mit der elektrometrischen H^+-Aktivität.

c_{gm}	$\varkappa$	λ_c	h	α'	u_h	$z_h = 10^{-3} \cdot u_h \cdot h$
0·50	$1{\cdot}08 \cdot 10^{-3}$	2·16	$3{\cdot}98 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}80 \cdot 10^{-2}$	319	$1{\cdot}27 \cdot 10^{-3}$
0·25	$7{\cdot}94 \cdot 10^{-4}$	3·18	$2{\cdot}40 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}96 \cdot 10^{-2}$	320	$7{\cdot}68 \cdot 10^{-4}$
0·125	$5{\cdot}13 \cdot 10^{-4}$	4·10	$1{\cdot}55 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}24 \cdot 10^{-2}$	320	$4{\cdot}96 \cdot 10^{-4}$
0·0625	$3{\cdot}29 \cdot 10^{-4}$	5·27	$0{\cdot}977 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}56 \cdot 10^{-2}$	321	$3{\cdot}13 \cdot 10^{-4}$
0·0313	$2{\cdot}04 \cdot 10^{-4}$	6·52	$0{\cdot}617 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}97 \cdot 10^{-2}$	322	$1{\cdot}99 \cdot 10^{-4}$
0·0156	$1{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$	7·82	$0{\cdot}372 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}38 \cdot 10^{-2}$	323	$1{\cdot}20 \cdot 10^{-4}$
0·0078	$6{\cdot}35 \cdot 10^{-5}$	8·15	$0{\cdot}219 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}85 \cdot 10^{-2}$	324	$7{\cdot}10 \cdot 10^{-5}$
0·0000		$\sim 10{\cdot}0$		$(3{\cdot}3 \cdot 10^{-2})$	324·5	

Eine weitere Auswertung der Messungen kann auf Grund des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes für einbasische Säuren unter der ausdrücklichen Voraussetzung seiner Gültigkeit versucht werden. Wendet man auf die Polyacrylsäuren das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz in der graphischen Form von Kraus und Bray[1]) an, so erhält man Geraden, wie sie für einbasische Säuren gefordert werden. Bei der Extrapolation auf unendliche Verdünnung ergeben sich sehr niedrige Werte für die Äquivalentleitfähigkeit, die in die Tabellen 5b und c aufgenommen wurden.

[1]) Kraus und Bray, J. Amer. chem. Soc. **35** (1913) 1315. Vgl.: Ulich in Hand- und Jahrbuch d. chem. Physik, Bd. 6 II, S. 233. Leipzig 1933.

Man kann deshalb annehmen, daß die hochmolekularen Polyacrylsäuren wahrscheinlich auch in unendlicher Verdünnung nicht vollständig, sondern nur teilweise dissoziiert sind. Aus dem Wert $\lambda_0 \sim 10$ ergibt sich unter Vernachlässigung der Leitfähigkeit des hochmolekularen Polyacrylsäureanions ein klassischer Dissoziationsgrad $\alpha = 10/325 = 0{\cdot}03$.

Wir können die Leitfähigkeitswerte mit der elektrometrisch gemessenen H^+-Aktivität vergleichen, indem wir aus h mit Hilfe der für diese Konzentrationen und eine Temperatur von 20° gültigen Äquivalentleitfähigkeiten u_h den Leitfähigkeitsanteil derselben berechnen[1]). Die so erhaltenen Werte $\varkappa_h$ (Tabelle 5b, c) entsprechen bei wässerigen Lösungen der freien Polyacrylsäuren fast völlig den beobachteten Leitfähigkeiten; die berechneten Leitfähigkeiten sind etwas niedriger als die gefundenen[2]). Bei der Isobuttersäure (Tabelle 5a) ist dagegen die berechnete Leitfähigkeit niederer, weil sich an der Stromleitung in merkbarem Ausmaße auch die Isobuttersäureionen beteiligen.

II. Die Leitfähigkeit wässeriger Lösungen der Alkalisalze der Polyacrylsäuren.

Die Alkalisalze der schwachen organischen Säuren gehören zu den starken Elektrolyten, d. h. sie sind in wässeriger Lösung vollständig dissoziiert. Nachdem für die freie Polyacrylsäure im Gegensatz zu den niedervalenten schwachen Säuren auch in sehr verdünnter Lösung Anhaltspunkte für eine nur teilweise Dissoziation gefunden wurden, war es von besonderem Interesse, das Verhalten der Alkalisalze der polybasischen hochmolekularen Polyacrylsäuren zu untersuchen.

Bei den Salzen der Polyacrylsäuren ist wie bei den freien Säuren die Leitfähigkeit vom Polymerisationsgrad und von der Viscosität unabhängig (Tabelle 6); dabei variiert der Polymerisationsgrad von

Tabelle 6. Leitfähigkeit wässeriger Lösungen des polyacrylsauren Natriums bei 20° in Abhängigkeit von Polymerisationsgrad und Viscosität ($c_{gm} = 0{\cdot}0625$).

P	c_{Na}	p_h	η_{sp}	η_{sp}/c_{Na}	$\varkappa$
200	0·04	6·66	6·17	154	$1{\cdot}34 \cdot 10^{-3}$
340	0·04	6·71	14·6	365	$1{\cdot}37 \cdot 10^{-3}$
340	0·04	6·63	14·8	370	$1{\cdot}34 \cdot 10^{-3}$
340	0·05	7·48	15·4	308	$1{\cdot}45 \cdot 10^{-3}$
2000	0·04	6·58	314·5	7860	$1{\cdot}41 \cdot 10^{-3}$

[1]) Dieses Verfahren wurde von Pauli und Ripper bei Messungen an Gummiarabicum-Säure (Kolloid-Z. **62** (1933) 162) angewendet. [2]) Pauli und Ripper (Anm. 1) fanden bei Gummi arabicum, daß die Leitfähigkeit erheblich kleiner ist, als der H^+-Aktivität entspricht.

200 bis 2000, die spezifische Viscosität η_{sp}/c_k (wobei c_k die Äquivalentkonzentration des Kations) von 150 bis 7860. Es gelten also auch hier die Überlegungen über Wanderung und Behinderung der Ionen wie bei den freien Säuren.

Dagegen ist die Leitfähigkeit der Salze vom Kation abhängig (Tabelle 7). Dies beruht auf der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der Kationen; da diese vom *Li* zum *Na* zum *K* zunimmt, so nimmt auch die Leitfähigkeit der Alkalisalze vom *Li*- zum *Na*- zum *K*-Salz zu.

Tabelle 7. Leitfähigkeit wässeriger Lösungen der Alkalisalze einer Polyacrylsäure ($P=340$) bei 20°. $c_{gm}=0{\cdot}0625$, $c_k=0{\cdot}04$.

	p_h	r_{sp}	r_{sp}/c_k	$\varkappa$	u_k	α	u_P
Li	6·59	14·9	372	$1{\cdot}14\cdot10^{-3}$	29·6	0·552	22·3
Na	6·71	14·6	365	$1{\cdot}37\cdot10^{-3}$	38·9	0·544	22·3
Na	6·63	14·8	370	$1{\cdot}34\cdot10^{-3}$	38·9	0·544	22·3
K	6·73	14·1	352	$1{\cdot}78\cdot10^{-3}$	58·8	0·552	22·3

Die Viscosität der Lösungen der Alkalisalze der Polyacrylsäuren ist — im Gegensatz zur Leitfähigkeit — vom Kation nicht abhängig.

Die Leitfähigkeitsmessungen an den Alkalisalzen der Polyacrylsäuren können unter bestimmten Voraussetzungen ausgewertet werden: Wir nehmen die Gültigkeit des KOHLRAUSCHschen Gesetzes der unabhängigen Wanderung der Ionen an:

$$\varkappa = \sum \alpha_i \cdot c_i \cdot u_i. \tag{8}$$

Nehmen wir noch an, daß der Dissoziationsgrad α und die Äquivalentleitfähigkeit u_P der Polyanionen für die drei Alkalisalze gleich sind, dann können wir einen Vergleich mit der Leitfähigkeit der Alkalisalze einer einbasischen Säure durchführen, wenn wir für die Äquivalentleitfähigkeit u_k der Alkaliionen die Äquivalentleitfähigkeiten der Alkaliionen aus Messungen an Salzen einbasischer Säuren einsetzen. Wir erhalten so aus Gleichung (8) drei unabhängige Gleichungen mit den Unbekannten α und u_P, und hieraus $\alpha=0{\cdot}55$ und $u_P=22{\cdot}3$ (Tabelle 7).

Die neutralen Alkalisalze der Polyacrylsäuren verhalten sich demnach wie die Alkalisalze einer einbasischen Säure, deren Anion eine Äquivalentleitfähigkeit von 22·3 besitzt, und die nur teilweise dissoziiert sind.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit des neutralen isobuttersauren und des polyacrylsauren Natriums ergibt sich aus Tabelle 8a und b und Fig. 7. Die Äquivalentleitfähigkeit steigt sowohl bei polyacrylsaurem wie bei isobuttersaurem *Na* mit sinkender Konzentration.

Tabelle 8a. Leitfähigkeit des Natriumsalzes der Polyacrylsäure $P=900$ bei 20° in wässeriger Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration.

c_{gm}	c_{Na}	p_h	$\varkappa$	λ_c
0·125	0·092	6·44	$2{\cdot}57 \cdot 10^{-3}$	27·9
0·0625	0·051	7·33	$1{\cdot}44 \cdot 10^{-3}$	28·2
0·0313	0·0186	6·52	$6{\cdot}75 \cdot 10^{-4}$	36·3
0·0156	0·011	6·92	$3{\cdot}74 \cdot 10^{-4}$	34·0
0·125	0·028	4·77	$1{\cdot}27 \cdot 10^{-3}$	45·3

Tabelle 8b. Leitfähigkeit des Natriumsalzes der Isobuttersäure bei 20° in wässeriger Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration.

c	c_{Na}	p_h	$\varkappa$	λ_c
0·125	0·123	6·60	$5{\cdot}84 \cdot 10^{-3}$	47·5
0·0625	0·0614	6·70	$3{\cdot}38 \cdot 10^{-3}$	55·0
0·125	0·092	5·27	$4{\cdot}75 \cdot 10^{-3}$	51·6

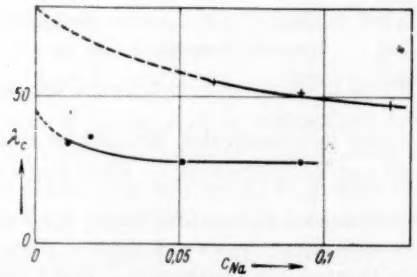


Fig. 7. Äquivalentleitfähigkeit wässeriger Lösungen der Natriumsalze von Isobuttersäure (+) und Polyacrylsäure ($P=900$ ●) in Abhängigkeit von der Konzentration bei 20°.

Die Leitfähigkeit von Lösungen der sauren bis neutralen polyacrylsauren Natriumsalze mit steigendem Titrationsgrad α' ist in Tabelle 9 und Fig. 8 wiedergegeben[1]). Die spezifische Leitfähigkeit sinkt zuerst ab, weil die schnellen H^+

[1]) Zu einem ähnlichen Verlauf der Leitfähigkeit von Polyacrylsäurelösungen kommen Endoh, Lange und Nord (Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2004) durch konduktometrische Titration von Lösungen technischer Polyacrylsäuren bei 24·85°. Werden die Polyacrylsäurelösungen für einige Zeit tief gekühlt und dann wieder auf 24·85° gebracht, so ändert sich, wie zu erwarten, ihre Leitfähigkeit nicht. Die Autoren schließen hieraus, daß die angegebene Behandlung keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit ausübt. Sie beobachten aber erhebliche, konzentrationsabhängige Änderungen des Diffusionskoeffizienten, die auf Änderungen der Teilchengrößen (Aggregation und Desaggregation) zurückgeführt werden; die Erscheinung bezeichnen die Autoren als „Kryolyse". Änderungen der Teilchengröße müssen insbesondere durch Viscositätsmessungen leicht nachweisbar sein, da die spezifische

durch die langsamen Na^+ ersetzt werden. Dementsprechend nimmt auch der auf Grund der H^+-Aktivität berechnete Leitfähigkeitsanteil der H^+ $\varkappa_h = 10^{-3} \cdot u_h \cdot h$ ab. Nach der anfänglichen Abnahme steigt die spezifische Leitfähigkeit entsprechend dem zunehmenden Titrationsgrad an. Der Leitfähigkeitsanteil der Na^+, $\varkappa_{Na}$, wurde aus der Ionenbeweglichkeit des Na^+ für ein einwertiges Natriumsalz und der analytischen Natriumkonzentration berechnet. Bis zu einem Titrationsgrad $\alpha' \sim 0{\cdot}5$ läßt sich der Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit aus den Leitfähigkeitsanteilen der H^+ und Na^+ verstehen; hierbei kann der Leitfähigkeitsanteil der hochmolekularen Polyacrylsäureanionen fast vernachlässigt werden. Dann aber biegt die experimentelle Leitfähigkeitskurve stark um, d. h. die Polyacrylsäure

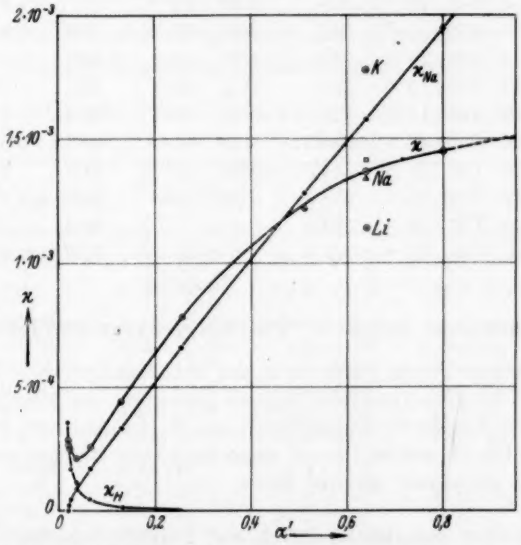


Fig. 8. Spezifische Leitfähigkeit wässeriger Lösungen der sauren und neutralen Natriumsalze (*Li* und *K*) der Polyacrylsäuren ($P = 200$ △; $P = 340$ ⊙; $P = 2000$ □) in Abhängigkeit vom Titrationsgrad α' bei 20°. $c_{gm} = 0{\cdot}0625$. Der berechnete Leitfähigkeitsanteil (Tabelle 10) der H^+ und Na^+ ist eingezeichnet (●).

verhält sich nicht mehr als einbasische Säure. Die starke Wechselwirkung der hochgeladenen Polyacrylsäureanionen mit den monovalenten Metallionen macht sich bemerkbar. Dies kann man auch erkennen, wenn man von der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ den Leitfähigkeitsanteil der H^+, $\varkappa_h$, abzieht. $(\varkappa - \varkappa_h)/c_{Na}$ ergibt (unter Vernachlässigung der Leitfähigkeit des Kolloidions) die Ionenbeweglichkeit des Na^+. Diese bleibt, abgesehen von anfänglichen, wahrscheinlich auf Versuchsfehler beruhenden Schwankungen bis zu einem Titrationsgrad $\alpha' \sim 0{\cdot}3$ konstant, um danach stark abzunehmen.

Viscosität außerordentlich stark von der Teilchenlänge abhängig ist (Staudinger, Viscositätsgesetz). Entsprechende Versuche mit reinen Polyacrylsäurelösungen haben keinen Einfluß der „Kryolyse" auf die Viscosität erkennen lassen.

Tabelle 9. Leitfähigkeit wässeriger Lösungen des Natriumsalzes der Polyacrylsäure $P=340$ in Abhängigkeit vom Titrationsgrad bei 20°. $c_{gm}=0{\cdot}0625$.

c_{Na}	h	α'	$\varkappa$	u_h (20°) nach KOHLRAUSCH	$\varkappa_h = h \cdot u_h \cdot 10^{-3}$	u_{Na} (20°) (Salz einbasischer Säure) nach KOHLRAUSCH	$\varkappa_{Na} = c_{Na} \cdot u_{Na} \cdot 10^{-3}$	$\frac{\varkappa - \varkappa_h}{c_{Na}} \cdot 10^3$
0·0000	$1{\cdot}12 \cdot 10^{-3}$	0·018	$2{\cdot}88 \cdot 10^{-4}$	321	$3{\cdot}60 \cdot 10^{-4}$	—	0·00	—
0·0005	$7{\cdot}58 \cdot 10^{-4}$	0·020	$2{\cdot}72 \cdot 10^{-4}$	322	$2{\cdot}44 \cdot 10^{-4}$	43·9	$0{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$	56
0·001	$5{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$	0·025	$2{\cdot}49 \cdot 10^{-4}$	322	$1{\cdot}69 \cdot 10^{-4}$	43·6	$0{\cdot}44 \cdot 10^{-4}$	80
0·002	$3{\cdot}47 \cdot 10^{-4}$	0·038	$2{\cdot}13 \cdot 10^{-4}$	323	$1{\cdot}12 \cdot 10^{-4}$	43·1	$0{\cdot}86 \cdot 10^{-4}$	50·5
0·004	$1{\cdot}45 \cdot 10^{-4}$	0·066	$2{\cdot}59 \cdot 10^{-4}$	324	$0{\cdot}47 \cdot 10^{-4}$	42·6	$1{\cdot}70 \cdot 10^{-4}$	52·5
0·008	$4{\cdot}37 \cdot 10^{-5}$	0·130	$4{\cdot}43 \cdot 10^{-4}$	324·5	$0{\cdot}14 \cdot 10^{-4}$	41·8	$3{\cdot}34 \cdot 10^{-4}$	53·7
0·016	$7{\cdot}42 \cdot 10^{-6}$	0·256	$7{\cdot}83 \cdot 10^{-4}$	324·5	$<0{\cdot}02 \cdot 10^{-4}$	41·0	$6{\cdot}56 \cdot 10^{-4}$	48·8
0·032	$5{\cdot}75 \cdot 10^{-7}$	0·512	$1{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$	324·5	$0{\cdot}002 \cdot 10^{-4}$	40·0	$1{\cdot}28 \cdot 10^{-3}$	38·1
0·040	$1{\cdot}95 \cdot 10^{-7}$	0·640	$1{\cdot}37 \cdot 10^{-2}$	324·5	—	39·4	$1{\cdot}58 \cdot 10^{-3}$	34·3
0·050	$3{\cdot}31 \cdot 10^{-8}$	0·800	$1{\cdot}45 \cdot 10^{-3}$	324·5	—	38·9	$1{\cdot}95 \cdot 10^{-3}$	29·0

C. Der osmotische Druck der Polyacrylsäuren und ihrer Salze.

Der osmotische Druck wurde nach der Membranmethode (Gleichgewichtsmessungen) und der kryoskopischen Methode gemessen. Die Messungen nach der Membranmethode wurden in Osmometern[1]) aus Hartgummi oder Polystyrol ausgeführt, da sich Osmometer aus Metall, sogar nach einer Rhodinierung, wegen der Ionenabgabe als ungeeignet erwiesen haben.

I. Der osmotische Druck der Polyacrylsäuren.

Der osmotische Druck p der Polyacrylsäuren ist in weiten Grenzen vom Polymerisationsgrad und von der Viscosität der Lösungen unabhängig. Maßgebend ist auch hier wie bei der Leitfähigkeit die H^+-Aktivität (Tabelle 10).

[1]) Genaueres über die Methode wird an anderer Stelle veröffentlicht. Das Polystyrol für die Osmometer verdanke ich der I. G. Farbenindustrie, Werk Leverkusen, der ich hierfür zu großem Danke verpflichtet bin. Als Membranen wurden Ultrafeinfilter (feinst) der Membranfilter-Gesellschaft verwendet. Inhalt der Osmometer 5 bis 8 cm³; Außenflüssigkeit 500 cm³. Wasserthermostat 20·0° ± 0·05°. Zur Druckmessung wurden Wasser- und Quecksilbermanometer angewandt. Die Messungen sind gut reproduzierbar; Fehlerbreite 3 bis 5%. Über andere Osmometer mit planen Membranen vgl.: J. ZAKOWSKI, Chem. Fabrik **2** (1929) 427; ferner: G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 320.

Tabelle 10. Osmotischer Druck von wässerigen Polyacrylsäurelösungen (0·0625 norm.) in Abhängigkeit von Polymerisationsgrad und Viscosität (20°).

P	η_{sp}/c_{gm}	h [1]	p Atm.	$\bar{p}$ Atm.	$g = p/\bar{p}$
200	7·6	$1{\cdot}06 \cdot 10^{-3}$	$23{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$	$25{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	0·93
340	12·8	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	$21{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$	$24{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	0·88
600	23·7	$1{\cdot}01 \cdot 10^{-3}$	$22{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	$24{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$	0·93
900	40·5	$0{\cdot}95 \cdot 10^{-3}$	$20{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$	$22{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	0·92
2000	87·0	$1{\cdot}04 \cdot 10^{-3}$	$20{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$	$25{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	0·81

Die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes entspricht fast völlig der Konzentrationsabhängigkeit der H^+ (Tabelle 11).

Tabelle 11. Osmotischer Druck von wässerigen Polyacrylsäurelösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (20°).

P	c_{gm}	h	p Atm.	$\bar{p}$ Atm.	$g = p/\bar{p}$
200	0·0625	$1{\cdot}06 \cdot 10^{-3}$	$23{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$	$25{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	0·94
220	0·1	$1{\cdot}36 \cdot 10^{-3}$	$28{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$	$32{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$	0·88
350	0·0063	$0{\cdot}18 \cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$	0·93
	0·0125	$0{\cdot}24 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	0·97
	0·025	$0{\cdot}48 \cdot 10^{-3}$	$11{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$	$11{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$	0·98
	0·05	$0{\cdot}82 \cdot 10^{-3}$	$18{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$	$19{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	0·95
	0·1	$1{\cdot}30 \cdot 10^{-3}$	$29{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	$31{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$	0·95
	0·2	$2{\cdot}02 \cdot 10^{-3}$	$46{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	$48{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$	0·95
340	0·0156	$0{\cdot}31 \cdot 10^{-3}$	$6{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$	$7{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	0·84
	0·0313	$0{\cdot}54 \cdot 10^{-3}$	$12{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	$13{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	0·98
	0·0625	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	$21{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$	$24{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	0·88
	0·125	$1{\cdot}39 \cdot 10^{-3}$	$33{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	$33{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$	1·00
	0·25	$2{\cdot}27 \cdot 10^{-3}$	$48{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	$54{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$	0·88
	0·5	$3{\cdot}96 \cdot 10^{-3}$	$80{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$	$95{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$	0·84
600	0·0625	$1{\cdot}01 \cdot 10^{-3}$	$22{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	$24{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$	0·93
900	0·0078	$0{\cdot}21 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	0·78
	0·0156	$0{\cdot}36 \cdot 10^{-3}$	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	$8{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$	0·75
	0·0313	$0{\cdot}59 \cdot 10^{-3}$	$12{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	$14{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	0·85
	0·0625	$0{\cdot}95 \cdot 10^{-3}$	$20{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$	$22{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	0·92
	0·125	$1{\cdot}45 \cdot 10^{-3}$	$29{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	$34{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$	0·85
	0·25	$2{\cdot}39 \cdot 10^{-3}$	$53{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	$57{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	0·93
	0·5	$3{\cdot}97 \cdot 10^{-3}$	$82{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	$95{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$	0·86
2000	0·0625	$1{\cdot}04 \cdot 10^{-3}$	$20{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$	$25{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	0·81

Trägt man den Logarithmus des gemessenen osmotischen Druckes gegen den Logarithmus der Konzentration auf, so erhält man (in erster Näherung) eine Gerade (Fig. 9).

[1]) Die H^+-Aktivität der Außenlösung, die $5 \cdot 10^{-5}$ am Ende der Versuche nicht überschritt, wurde von der H^+-Aktivität der Innenlösung abgezogen.

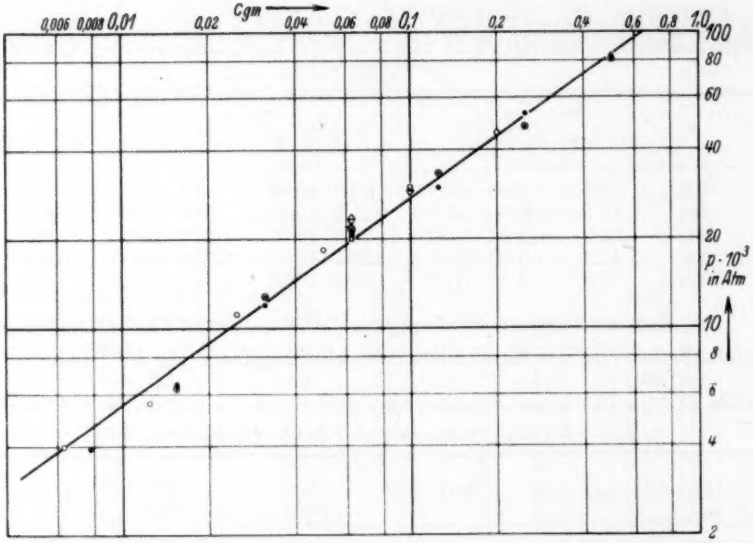


Fig. 9. Osmotischer Druck p von wässerigen Lösungen von Polyacrylsäuren ($P=200$ △; $P=220$ ▽; $P=340$ ⊙; $P=350$ ○; $P=600$ ×; $P=900$ ●; $P=2000$ □) in Abhängigkeit von der Konzentration c_{gm} (20°). (Beide Maßstäbe logarithmisch.)

Hieraus folgt:

$$\log p = \log p_1 + a \cdot \log c_{gm}; \tag{9}$$

für $c_{gm}=1$ ist $p=p_1$; $a \sim 2/3$,

$$p = p_1 \cdot c_{gm}^{a} = p_1 \cdot c_{gm}^{2/3}. \tag{10}$$

Nach Gleichung (7) und Fig. 5 ist $c_{gm}^{2/3} = h/h_1$, hieraus

$$p = p_1 \cdot h/h_1, \tag{11}$$

d. h. der osmotische Druck p ist proportional der H^+-Aktivität h. Berechnet man den osmotischen Druck nach

$$\bar{p} = R \cdot T \cdot c, \tag{12}$$

für $c=h$:

$$\bar{p} = R \cdot T \cdot h, \tag{12a}$$

so ist dieser berechnete osmotische Druck in fast allen Fällen größer als der gefundene. Ein solcher Effekt wurde zuerst von HAMMARSTEN[1]) an der Thymusnucleinsäure gefunden und wird als HAMMARSTEN-Effekt bezeichnet. Die Polyacrylsäure zeigt also einen kleinen HAMMARSTEN-Effekt.

[1]) HAMMARSTEN, Biochem. Z. **144** (1924) 383.

Die osmotischen Messungen an Polyacrylsäuren wurden durch kryoskopische Messungen[1]) ergänzt. Die beobachteten Depressionen sind sehr klein und entsprechen innerhalb der Fehlergrenzen den Depressionen, die auf Grund der H^+-Aktivität erwartet wurden (Tabelle 12)[2]).

Tabelle 12. Kryoskopische Messungen an Lösungen von Polyacrylsäuren in Abhängigkeit von Polymerisationsgrad und Konzentration.

P	c_{gm}	h	Δt beob.	$\overline{\Delta t}$ ber.
1	0·0625	$0{\cdot}85 \cdot 10^{-3}$	0·119	0·120
Isobuttersäure				
340	0·5	$4{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	0·0085	0·007
900	0·0078	$0{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$	(+0·002)	0·0004
	0·0625	$0{\cdot}98 \cdot 10^{-3}$	0·0005	0·002
	0·25	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$	0·004	0·004
	0·5	$4{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	0·004	0·007
	0·5	$4{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	0·009	0·007

Die kryoskopischen Messungen stimmen also mit den osmotischen Messungen überein; sie zeigen, daß die osmotischen Messungen an Polyacrylsäurelösungen richtig sind und kein DONNAN-Effekt sie wesentlich beeinflußt hat[3]).

II. Der osmotische Druck des polyacrylsauren Natriums.

Die osmotischen Messungen an wässerigen Lösungen der polyacrylsauren Alkalisalze erfolgten gegen reines Wasser. Die angewandten Membranen waren sowohl für niedervalente Kationen wie

[1]) Die kryoskopischen Messungen wurden in einer BECKMANN-Apparatur mit einem Thermometer mit $^1/_{1000}$-Grad-Teilung und elektromagnetischem *Pt*-Rührer ausgeführt. Das Außenbad wurde auf $-3°$ gehalten. Da die Lösungen zum Teil sehr viscos waren, konnten wegen der sehr großen Unterkühlungen zuerst keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden. Deshalb wurde bei genau eingestellten Unterkühlungen von 0·2° bis 0·4° die Unterkühlung an einer Stelle von außen durch starkes Abkühlen mit einem Stückchen fester Kohlensäure aufgehoben. Hierdurch erhält man auch bei sehr viscosen Lösungen, die zu starken Unterkühlungen neigen, gut reproduzierbare Ergebnisse. Das Verfahren eignet sich auch für kryoskopische Messungen in anderen Lösungsmitteln. [2]) Eine kryoskopische Messung an einer Isobuttersäurelösung ergab eine Depression, die der H^+-Aktivität und den dissoziierten und nichtdissoziierten Isobuttersäuremolekülen entsprach (Tabelle 12). [3]) DONNAN, Z. Elektrochem. **17** (1911) 572. Chem. Rev. **1** (1924) 73. Ferner: T. R. BOLAM, Die DONNAN-Gleichgewichte. 1934.

auch Anionen permeabel[1]). Wurden die Lösungen der Polyacrylsäuren und ihrer sauren oder neutralen Salze im THIESSEN-Apparat[2]) mit denselben Membranen als Filter ultrafiltriert, so waren die Filtrate frei von hochmolekularen Anteilen. Die Ultrafiltrate der neutralen polyacrylsauren Salze zeigten dasselbe p_h wie die Ausgangslösungen; auch im Falle der neutralen polyacrylsauren Salze treten keine merkbaren Mengen *NaOH* durch die Membranen hindurch, d. h. es findet keine Membranhydrolyse statt. Dies konnte auch bei den osmotischen Messungen durch kontinuierlichen Wechsel des Außenwassers festgestellt werden; der osmotische Druck der Innenlösung nimmt hierbei nur wenig ab. Im Hinblick auf wichtige physiologische Vorgänge[3]) und technische Prozesse[4]) soll dieses Verhalten der hochmolekularen Alkalisalze noch genauer untersucht werden.

Der osmotische Druck p von wässerigen Lösungen der neutralen Natriumsalze der Polyacrylsäuren ist innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig vom Polymerisationsgrad und unabhängig von der Viscosität der Lösungen[5]) (Tabelle 13).

Tabelle 13. Osmotischer Druck von wässerigen Lösungen ($c_{gm} = 0{\cdot}0625$) von neutralen polyacrylsauren Natriumsalzen in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad (20°).

P	c_{Na}	p_h vor Versuch	p_h nach Versuch	$p \cdot 10^3$ Atm.	$\overline{p} \cdot 10^3$ Atm.	g_0
200	0·040	6·66	6·35	223·5	962	0·24
340	0·040	6·73	6·54	215·5	962	0·22
340	0·040	6·56	—	217·5	962	0·23
2000	0·040	6·58	6·39	229·5	962	0·24
340	0·050	7·49	7·37	238·5	1205	0·198
900	0·051	7·33	7·16	225·5	1225	0·184

Aus Fig. 10 und Tabelle 14 ist die Konzentrationsabhängigkeit von p ersichtlich.

[1]) Über die Permeabilität von Membranen vgl. MEYER und SIEVERS, Helv. chim. Acta **19** (1936) 649, 665. [2]) Z. angew. Ch. **37** (1924) 76. [3]) Osmotisches Verhalten der Salze der Thymusnucleinsäure. HAMMARSTEN, Biochem. Z. **144** (1924) 383. [4]) TREPHOLME (Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed. **14** (1936) 3) untersucht das Basenbindungsvermögen bei Formaldehyd-Phenolkondensationsprodukten. [5]) Dieses Ergebnis wurde von STAUDINGER und TROMMSDORFF vermutet. Buch, S. 338.

Tabelle 14. Osmotischer Druck von polyacrylsaurem Natrium ($P=900$) bei 20° in Abhängigkeit von der Konzentration.

c_{gm}	c_{Na}	p_h Innenlösung vor Versuch	p_h Innenlösung nach Versuch	p_h Außenlösung	$p \cdot 10^3$ Atm.	$\overline{p} \cdot 10^3$ Atm.	g_0
0·125	0·092	6·44	6·44	6·27	473·0	2252	0·21
0·0625	0·051	7·33	7·16	6·44	225·5	1127	0·20
0·0313	0·0186	6·52	5·91	5·11	98·0	565	0·173
0·0156	0·011	6·92	6·58	5·22	47·3	282	0·168
0·125	0·028	4·80	4·80	5·15	304	673	0·45

Der osmotische Druck nimmt fast linear mit der Konzentration zu[1]). Berechnet man auf Grund der analytischen Natriumkonzentration unter Vernachlässigung der hochmolekularen Säureanionen nach Gleichung (12) den osmotischen Druck $\overline{p}$, so erhält man die in den Tabellen 13 und 14 angegebenen Werte. Die hieraus sich ergebende Gerade der Konzentrationsabhängigkeit von $\overline{p}$ ist in Fig. 10 mit eingezeichnet. Der osmotische Koeffizient g_0 errechnet sich nach

$$g_0 = p/\overline{p}. \qquad (13a)$$

g_0 hat für das neutrale polyacrylsaure Natrium in dem untersuchten Konzentrationsgebiet einen Wert von etwa 0·2. Der aus der analytischen *Na*-Konzentration berechnete osmotische Druck $\overline{p}$ ist ungefähr fünfmal so groß wie der gefundene. Der Einfluß der hochgeladenen Polyacrylsäureanionen auf die osmotische Wirksamkeit der monovalenten *Na*-Ionen ist also sehr

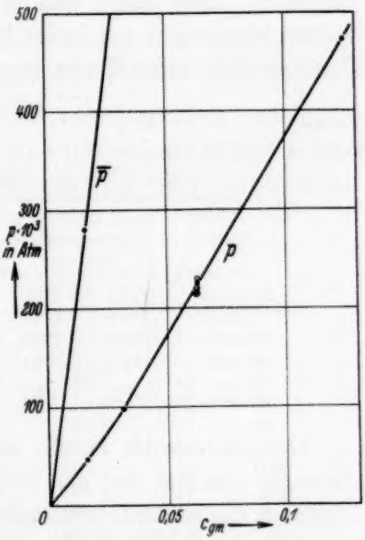


Fig. 10. Osmotischer Druck p von polyacrylsauren Natriumsalzen ($P=200$ △; $P=340$ ⊙; $P=900$ ●; $P=2000$ □) in Abhängigkeit von der Konzentration bei 20°. Der berechnete osmotische Druck $\overline{p}$ [Gleichung (12)] ist ebenfalls eingezeichnet.

[1]) Bei dem Natriumsalz der Thymusnucleinsäure hat HAMMARSTEN einen ähnlichen Verlauf beobachtet (Biochem. Z. **144** (1924) 406). Vgl.: Die osmotischen Messungen von OAKLEY (Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 372 und frühere Arbeiten) an Gummi-arabicum-Säure und ihren Salzen.

stark. Wie bei den Leitfähigkeitsmessungen so sind auch hier genaue Messungen in sehr verdünnten Lösungen erforderlich. Dabei wird sich ergeben, ob g_0 in unendlicher Verdünnung wie bei allen starken Elektrolyten dem Grenzwert Eins zustrebt.

Auch bei den polyacrylsauren *Na*-Salzen wurden die osmotischen Messungen durch kryoskopische Versuche[1]) ergänzt. Die beobachteten Gefrierpunktsdepressionen Δt sind in Tabelle 15 den aus der analytischen *Na*-Konzentration berechneten Depressionen $\overline{\Delta t}$ gegenübergestellt. Der kryoskopische Koeffizient g_k:

$$g_k = \Delta t / \overline{\Delta t} \tag{13b}$$

entspricht dem osmotischen Koeffizienten g_0. Innerhalb der Fehlergrenze der kryoskopischen Bestimmungen stimmen beide Werte überein[2]). Dies zeigt, daß es sich bei den Ergebnissen der osmotischen Messungen um keine Membraneffekte handelt, und daß kein DONNAN-Effekt die Versuche wesentlich beeinflußt hat.

Tabelle 15. Kryoskopische Messungen an wässerigen Lösungen von sauren und neutralen Natriumsalzen einer Polyacrylsäure vom Polymerisationsgrad 900 in Abhängigkeit von der Konzentration.

c_{gm}	c_{Na}	p_h	Δt beob.	$\overline{\Delta t}$ ber.	g_k	g_0
0·0156	0·011	6·92	0·000	0·020	0·00	0·168
0·0313	0·019	6·52	0·004	0·034	0·12	0·173
0·0625	0·051	7·33	0·016	0·092	0·17	0·200
0·125	0·092	6·44	0·040	0·166	0·24	0·211
0·125	0·028	4·77	0·021	0·050	0·42	0·45

Der osmotische Druck der polyacrylsauren Alkalisalze ist unabhängig von der Art des einwertigen Kations. Gleichkonzentrierte Lösungen der neutralen Salze der Polyacrylsäure vom Polymerisations-

[1]) Verfahren wie bei den Säuren. Für die Salze gilt das dort Gesagte wegen der hohen Viscosität der Lösungen in noch erhöhtem Maße. Um sicher zu sein, daß die kryoskopischen Beobachtungen nicht fehlerhaft sind, wurden Ausfrierversuche an wässerigen Lösungen von polyacrylsaurem *Na* vorgenommen. Die Lösungen wurden unter den Bedingungen der kryoskopischen Messungen abgekühlt und das ausgeschiedene Eis abfiltriert und mit Wasser von 0° gewaschen. Das ausgeschiedene Eis war rein und praktisch frei von polyacrylsaurem Salz. Die kryoskopischen Messungen können also durch zu geringe Löslichkeit der hochmolekularen Salze wie auch durch Mischkristallbildung mit Eis nicht verfälscht sein.

[2]) Ob die vorhandenen Abweichungen realer Natur sind, soll noch untersucht werden.

grad 340 mit *Li*, *Na*, *K* ergaben osmotische Drucke, die innerhalb der Fehlergrenzen gleich waren (Tabelle 16).

Tabelle 16. Osmotischer Druck wässeriger Lösungen polyacrylsaurer Alkalisalze. ($P=340$), $c_{gm}=0{\cdot}0625$, $c_k=0{\cdot}040$.

	p_h der Innenlösung vor Versuch	p_h der Innenlösung nach Versuch	$p \cdot 10^3$ Atm.
Li	6·59	5·65	227·3
		6·01	229·5
Na	6·73	6·54	215·5
	6·63	6·15	220·5
K	6·73	6·23	225·2
		6·01	232·0

Einen besonders interessanten Verlauf zeigt der osmotische Druck der Polyacrylsäure bei Zusatz von steigenden Mengen *NaOH*, also mit zunehmendem Titrationsgrad (Tabelle 17).

Tabelle 17. Osmotischer Druck wässeriger Lösungen der sauren und neutralen Natriumsalze einer Polyacrylsäure vom Polymerisationsgrad 340 in Abhängigkeit vom Titrationsgrad ($c_{gm}=0{\cdot}0625$). (20°.)

c_{Na}	h	α'	$p \cdot 10^3$ Atm.	$\overline{p} \cdot 10^3$ Atm.	g_0	r
0·0000	$1{\cdot}12 \cdot 10^{-3}$	0·018	21·3	29·3	0·73	119
0·0005	$7{\cdot}58 \cdot 10^{-4}$	0·020	24·5	30·3	0·81	107
0·001	$5{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$	0·025	29·2	36·8	0·79	86
0·002	$3{\cdot}47 \cdot 10^{-4}$	0·038	38·7	56·5	0·69	57
0·004	$1{\cdot}45 \cdot 10^{-4}$	0·066	56·5	99·8	0·57	34
0·008	$4{\cdot}37 \cdot 10^{-5}$	0·130	104·9	193·4	0·54	18
0·016	$7{\cdot}42 \cdot 10^{-6}$	0·256	165·3	385·0	0·43	10·2
0·032	$5{\cdot}75 \cdot 10^{-7}$	0·512	208·1	769·5	0·27	6·2
0·040	$1{\cdot}95 \cdot 10^{-7}$	0·640	217·8	962·1	0·23	5·4
0·050	$3{\cdot}31 \cdot 10^{-8}$	0·800	239·2	1203·0	0·20	4·7
0·0625		1·00				$R=4{\cdot}2$

In Fig. 11 ist der osmotische Druck in Abhängigkeit vom Titrationsgrad α' aufgetragen.

Nach einem anfänglichen starken Anstieg erfolgt ein Umbiegen der Kurve und ein langsamerer Anstieg des osmotischen Druckes. Nach Gleichung (13a) ergibt sich der osmotische Koeffizient g_0; er fällt mit steigendem Titrationsgrad stark ab. Auf Grund der DEBYE-HÜCKELschen Theorie kann g_0 für die *Na*-Salze polybasischer Säuren berechnet werden. Danach verhält sich die Polyacrylsäure in der

angewandten Konzentration bei geringem Zusatz von *NaOH* wie eine 1- bis 2-basische Säure, das neutrale polyacrylsaure Natrium aber etwa wie das Salz einer 5-basischen Säure. Nun treffen für die Polyacrylsäure die Voraussetzungen der DEBYE-HÜCKELschen Theorie nicht zu (z. B. sind die Ladungen nicht in einem Punkte vereinigt), so daß wir aus diesem Verhalten keine weiteren Schlüsse ziehen wollen.

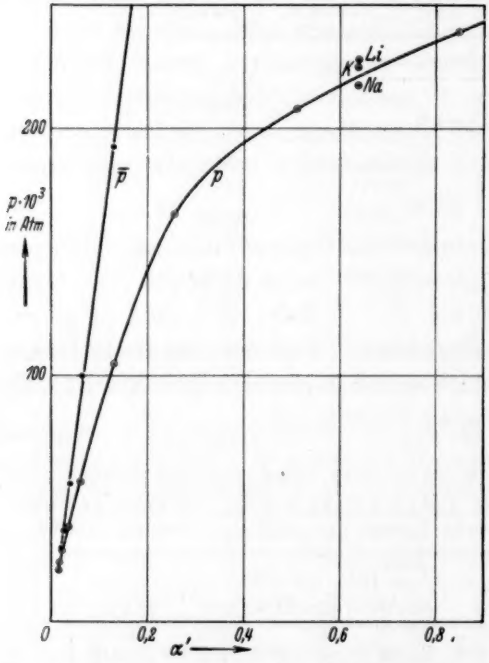


Fig. 11. Der osmotische Druck wässeriger Lösungen der sauren und neutralen Natriumsalze einer Polyacrylsäure ($P = 340$ ⊙) in Abhängigkeit vom Titrationsgrad α' ($c_{gm} = 0{\cdot}0625$) (20°). $\bar{p}$ = berechneter osmotischer Druck.

III. Vergleich der Messungen des osmotischen Druckes und der Leitfähigkeit.

Bei den freien Polyacrylsäuren sind sowohl für die Leitfähigkeit wie auch für den osmotischen Druck die H^+ maßgebend. Der aus der H^+-Aktivität berechnete Anteil der Leitfähigkeit entspricht wie auch der hieraus berechnete osmotische Druck fast vollständig den experimentell beobachteten Werten. Der Einfluß der Polyacrylsäureanionen auf den osmotischen Druck ist wegen ihrer Größe (bzw. geringen Anzahl) gering. Der Einfluß der Polyacrylsäureanionen auf die Leitfähigkeit ist ebenfalls gering, weil diese hochmolekularen Ionen im Verhältnis zu ihrer Größe nur wenige Ladungen tragen. Diese Ladungen haben außerdem einen genügenden Abstand voneinander, so daß auch der Einfluß der polyvalenten Anionen auf die H^+ als Gegenionen klein ist. Deshalb verhält sich die freie Polyacrylsäure, sowohl was ihre Leitfähigkeit wie auch ihren osmotischen Druck betrifft, wie eine niedrig-valente, aber hochmolekulare Säure.

Wesentlich komplizierter als bei den freien Polyacrylsäuren liegen die Verhältnisse bei den neutralen Alkalisalzen. Hier ist die

Wechselwirkung der hochgeladenen, hochmolekularen Polyacrylsäureanionen mit den einwertigen Alkaliionen sehr groß. Während sich die Alkalisalze der Polyacrylsäuren osmotisch nicht unterscheiden, ist ihre spezifische Leitfähigkeit entsprechend der Äquivalentleitfähigkeit der Alkaliionen verschieden.

Osmotisch verhält sich das neutrale polyacrylsaure Natrium in dem untersuchten Konzentrationsgebiet wie das Salz einer einbasischen Säure, das nur zu etwa 20% dissoziiert, und dessen Anion osmotisch unwirksam ist. Die Leitfähigkeit der polyacrylsauren Alkalisalze läßt sich dagegen vergleichen mit der Leitfähigkeit 1-1-wertiger Salze, die zu etwa 50 bis 60% dissoziiert sind und bei denen das Anion sich an der Leitfähigkeit beteiligt. Der Einfluß der hochgeladenen Polyacrylsäureanionen auf die osmotische Wirksamkeit der Alkaliionen ist also wesentlich stärker als ihr Einfluß auf die Leitfähigkeit.

Diese Ergebnisse kann man zu verstehen versuchen, indem man sich ein Bild der Polyacrylsäureanionen und ihrer Gegenionen in Lösung macht. Auf Grund der Untersuchungen an Verbindungen mit fadenförmigen Molekülen im festen und gelösten Zustand[1]) können wir annehmen, daß auch die Polyacrylsäuremoleküle, insbesondere wegen der abstoßenden Wirkung der ionisierten und nichtionisierten Carboxylgruppen, im wesentlichen gestreckte Gestalt besitzen[2]); wir haben demnach in Lösung relativ wenige, aber hochgeladene Fadenionen und eine große Anzahl einwertiger Alkaliionen als Gegenionen. Aus diesem Grunde müssen wir eine besondere Struktur der DEBYE-HÜCKELschen Ionenwolken annehmen, von denen wir uns im folgenden ein qualitatives Bild machen wollen.

Wir betrachten zunächst ein einziges Fadenion mit seinen Alkaligegenionen. Die Ionenwolke aus den Alkaligegenionen hat, wie das hochmolekulare Anion, das sozusagen deren Rückgrat ist, annähernd fadenförmige Gestalt. Die Alkaliionen werden sehr verschiedenen Abstand von dem Fadenmolekül haben. Es werden alle Übergänge von völlig freien Ionen bis zu solchen Ionen, die an die Carboxylgruppen assoziiert sind, vorkommen. Auf Grund der osmotischen Messungen können wir annehmen, daß nur ein kleiner Teil der Alkaliionen so weit von der Einflußsphäre des hochgeladenen Fadenions entfernt

[1]) H. STAUDINGER, Buch, S. 79, 105. [2]) K. H. MEYER und H. MARK (Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1930. S. 232) nehmen an, daß die Gestalt der Eiweißmoleküle stark von ihrer Aufladung abhängt.

ist, daß er volle osmotische Wirksamkeit zeigt; die anderen Alkalionen befinden sich zu nahe an dem hochgeladenen Anion; sie sind „elektrostatisch inaktiviert" und deshalb osmotisch unselbständig. Die osmotischen Eigenschaften der Lösungen der neutralen polyacrylsauren Salze werden in erster Linie von der Struktur der Ionenwolke der Gegenionen um das hochgeladene, fadenförmige Anion bedingt.

Die Ionenwolken, die sich um die einwertigen Alkaligegenionen bilden, können verschiedene Struktur besitzen; sie können von dissoziierten Carboxylgruppen eines Polyacrylsäureanions, aber auch von solchen mehrerer Fadenionen gebildet werden. Die erste Möglichkeit wird insbesondere für die Alkaliionen, die einen sehr kleinen Abstand von einem hochgeladenen Anion haben, zutreffen und wird in diesem Falle die Hauptrolle spielen. Die zweite Möglichkeit wird bei solchen Alkaligegenionen, die in größerem Abstand von den Fadenionen sich befinden, vorkommen.

Diese letzteren Ionenwolken werden einen gewissen Zusammenhalt der langgestreckten Fadenionen untereinander und damit eine Festlegung in der Lösung bewirken; dies wurde von STAUDINGER und TROMMSDORFF[1]) als „Schwarmbildung" bezeichnet. Die Schwarmbildung ist vor allem für die Viscositätsphänomene der Lösungen der Polyacrylsäuren und ihrer Salze verantwortlich, die in der nachfolgenden Arbeit besprochen werden.

Die Leitfähigkeit der polyacrylsauren Salze ist wesentlich höher als diejenige, die auf Grund des osmotischen Druckes erwartet werden sollte. Es ist möglich, daß dies auf einer zusätzlichen Leitfähigkeit der an der Oberfläche der langgestreckten Fadenionen elektrostatisch inaktivierten Natriumionen beruht.

IV. Die Pufferung des osmotischen Druckes durch hochmolekulare, polyvalente Säuren.

Der geringe osmotische Druck der Lösungen von neutralem polyacrylsaurem Natrium ist sehr auffallend; noch in sehr verdünnten Lösungen der neutralen Salze entspricht der osmotische Druck nur einem Bruchteil (etwa 20%) des aus der analytischen, also der gesamten *Na*-Konzentration berechneten Druckes. Ähnliche Erscheinungen sind bei niederwertigen Säuren und ihren Salzen nicht beob-

[1]) STAUDINGER und TROMMSDORFF, Buch, S. 336.

achtet worden, mindestens nicht in den verdünnten Lösungen, wie sie in unserem Falle untersucht wurden. Dagegen hat HAMMARSTEN[1]) bei dem neutralen Natriumsalz der Thymusnucleinsäure Beobachtungen gemacht, die unseren Beobachtungen an den neutralen Salzen der Polyacrylsäuren entsprechen. Er fand für das neutrale thymusnucleinsaure Natrium in dem von ihm untersuchten Konzentrationsgebiet einen osmotischen Druck, der erheblich niedriger war, als man auf Grund der analytischen *Na*-Konzentration erwarten sollte. Eine Aggregation in Lösung kann, auch nach den Anschauungen von HAMMARSTEN, die experimentellen Befunde nicht erklären. Zur Deutung seiner Ergebnisse nahm HAMMARSTEN an, daß große voluminöse Ionen kleinere Ionen einschließen und dadurch osmotisch unwirksam machen (inaktivieren) können. Im Einklang mit dieser Anschauung fand er eine Abhängigkeit des osmotischen Druckes der thymusnucleinsauren Salze von der Größe des Kations; kleinere Ionen werden stärker inaktiviert als größere. Diese Fähigkeit der Thymusnucleinsäure bewirkt nach HAMMARSTEN im Organismus eine Osmosregulierung eigener Art. Es muß betont werden, daß diese Osmosregulierung nichts zu tun hat mit der Pufferung des osmotischen Druckes durch hochmolekulare Säuren, die weiter unten besprochen werden soll.

Der Einfluß sehr großer Moleküle auf die osmotische Wirksamkeit kleiner Moleküle, der in gewisser Analogie zu der Inaktivierung kleiner Ionen durch große Ionen steht, wurde geprüft. Es zeigte sich durch kryoskopische Messungen, daß die Anwesenheit großer Moleküle, wie der Makromoleküle eukolloiden Polystyrols vom Molekulargewicht 500000, auf den osmotischen Druck kleiner Moleküle, wie Naphthalin in Benzol, keinen Einfluß hat.

Im Hinblick auf unsere Beobachtungen an dem einfachen und übersichtlich gebauten Modell des polyacrylsauren Natriums müssen wir deshalb annehmen, daß die beobachtete starke Erniedrigung des osmotischen Druckes weniger auf einer „räumlichen Inaktivierung" als vielmehr auf einer starken Wechselwirkung der hochgeladenen Polyacrylsäureanionen und der einwertigen Alkaliionen im Sinne der DEBYE-HÜCKELschen Theorie, also auf einer „elektrostatischen Inaktivierung" beruhen, wie dies auch von HAMMARSTEN für die Salze der Thymusnucleinsäure in Betracht gezogen worden ist.

[1]) HAMMARSTEN, Biochem. Z. **144** (1924) 400ff. Vgl. auch: LEVENE und BASS, Nucleinsäuren. New York 1931. S. 287.

Nun ist die Thymusnucleinsäure auf Grund der Untersuchungen von HAMMARSTEN selbst und neueren Untersuchungen[1]) eine hochmolekulare Säure; vergleicht man ihre Eigenschaften mit denen der Polyacrylsäuren, so erkennt man in vieler Hinsicht eine überraschende Ähnlichkeit, die einen Zweifel an der hochmolekularen Natur der Thymusnucleinsäure nicht mehr zuläßt. Die osmotischen Befunde bei den neutralen Salzen der Thymusnucleinsäure beruhen also ebenso wie bei den Salzen der Polyacrylsäuren auf der hochmolekularen und polyionischen Natur der Anionen.

Von ganz besonderem Interesse ist der Verlauf des osmotischen Druckes von Lösungen der Polyacrylsäuren mit fortschreitender Neutralisation (Fig. 11). Der osmotische Druck nimmt bis zu einem Titrationsgrad $\alpha' \sim 0{\cdot}3$ erheblich zu, wächst aber bei fortschreitender Neutralisation nur noch langsam und liegt ganz erheblich unter dem aus der analytischen Na-Konzentration zu erwartenden Wert. Diese starke Herabsetzung und diese relativ geringen Änderungen des osmotischen Druckes des sauren polyacrylsauren Natriums zwischen den Titrationsgraden $0{\cdot}3$ bis $0{\cdot}8$ (vgl. Fig. 11) bedeuten soviel wie eine „Pufferung des osmotischen Druckes", die sich mit der Pufferung der H^+-Aktivität in Lösungen von Säuren und ihren Salzen vergleichen läßt.

Eine solche Pufferung des osmotischen Druckes in einer Lösung von saurem polyacrylsaurem Natrium ist sowohl gegen Verdünnung des Systems wie auch insbesondere gegen Zusatz von Basen, also fortschreitender Neutralisation, vorhanden. Beim Verdünnen nimmt der osmotische Druck der Lösung zwar ab (vgl. Fig. 10), aber nicht in dem Maße wie z. B. in einer äquivalent konzentrierten Lösung von saurem isobuttersaurem Natrium. Bei fortschreitender Neutralisation einer sauren polyacrylsauren Natriumsalzlösung nimmt der osmotische Druck nicht so stark zu wie z. B. bei der Neutralisation einer sauren isobuttersauren Natriumsalzlösung.

Substanzen, die eine osmotische Pufferung zeigen, bezeichnen wir als „osmotische Puffer" oder „osmotische Moderatoren"[2]). Je nach der Ionenart, auf die der osmotische Puffer einwirkt, unterscheiden wir Kationen- und Anionenpuffer. Polyvalente,

[1]) R. FEULGEN, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **237** (1936) 261. K. MYRBÄCK und E. JORPES, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **237** (1936) 159. [2]) In Anlehnung an die entsprechenden Bezeichnungen bei den Wasserstoffionenpuffer oder Wasserstoffionenmoderatoren. KOPPEL und SPIRO, Biochem. Z. **65** (1914) 410.

hochmolekulare Säuren sind Kationenpuffer. Entsprechend sind polyvalente hochmolekulare Basen Anionenpuffer[1]).

Die aufgefundene Abhängigkeit des osmotischen Druckes der sauren polyacrylsauren *Na*-Salze vom Titrationsgrad (Fig. 11) zeigt, daß der osmotische Druck in hohem Maße von dem mittleren Abstand r der neutralisierten und ionisierten Gruppen im Molekül abhängig ist. Dieser Abstand r ist bei niedrigem Titrationsgrad groß (Tabelle 17) und nimmt mit steigendem Titrationsgrad ab. Seine untere Grenze wird, wenn wir von einer geringen Hydrolyse absehen, praktisch in der Nähe des Neutralpunktes erreicht (genauer für den Titrationsgrad 1, also in alkalischem Gebiet). Bezeichnen wir die untere Grenze von r mit R, so ist R der Abstand der ionisationsfähigen Stellen im Molekül. R ist z. B. für die Polyacrylsäure der Abstand zweier benachbarter Carboxylgruppen und auf Grund unseres Modelles der Polyacrylsäurekette etwa 4 Å. Das osmotische Verhalten hochmolekularer Säuren und ihrer Salze wird wesentlich von diesem Abstand R abhängen. Ist dieser Abstand genügend groß, so wird das neutrale Salz, bei dem also fast alle sauren Gruppen neutralisiert sind, sich wie das Salz einer einbasischen Säure verhalten, weil sich die ionisierten Gruppen nicht stören. Ist dagegen R klein, so werden sich die ionisationsfähigen Stellen mit steigendem Neutralisationsgrad immer mehr beeinflussen. Der osmotische Druck wird einen Verlauf zeigen, wie wir ihn bei den hochmolekularen Polyacrylsäuren beobachtet haben.

Hochmolekulare Säuren und ihre Salze kommen in der Natur häufig vor. Neben den tierischen Nucleinsäuren (z. B. Thymusnucleinsäure) sind pflanzliche Nucleinsäuren bekannt. Hochmolekulare Polysaccharidsäuren und deren Salze, die Pektine, Gummen, Agar sind weit verbreitet[2]). Es ist nicht ausgeschlossen, sondern sogar sehr wahrscheinlich, daß die Aufgabe dieser hochmolekularen Säuren nicht nur in der Pufferung der H^+-Aktivität, sondern auch in einer Pufferung des osmotischen Druckes der Kationen besteht.

Der Organismus hat auf Grund des Baues der natürlichen hochmolekularen Säuren, wie z. B. der Polynucleinsäuren und der Polysaccharidsäuren, die Möglichkeit, ein- oder mehrbasische saure Gruppen, wie z. B. H_3PO_4 in den Nucleinsäuren, H_2SO_4 im Agar, Zuckersäuren

[1]) Nach Versuchen von E. Brenneisen im hiesigen Laboratorium.

[2]) A. W. Thomas, Colloidal Chemistry. 1934. S. 370ff.

mit freien Carboxylgruppen in den Pektinen, zu binden oder abzuspalten. Durch Bindung solcher sauren Gruppen entstehen hochmolekulare Säuren, die eine um so stärkere Verminderung und Pufferung des osmotischen Druckes bewirken werden, je mehr saure Gruppen sich im Makromolekül befinden; der osmotische Druck nimmt sowohl durch das Binden der sauren Gruppen, dann aber auch deshalb ab, weil mit wachsender Anzahl der gebundenen sauren Gruppen der Abstand R der ionisationsfähigen Stellen abnimmt. Umgekehrt wird der osmotische Druck durch Abspaltung von solchen sauren Gruppen erhöht, insbesondere auch dadurch, daß aus der hochmolekularen, polyvalenten Säure, die starke osmotische Pufferwirkung zeigt, eine niedervalente Säure entsteht, die nur geringen oder gar keinen Einfluß auf den osmotischen Druck der Kationen ausübt.

Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei den Proteinen vor, bei denen sowohl saure wie auch basische Gruppen in den Molekülen vorhanden sind. An einer Beeinflussung des osmotischen Druckes können vermutlich beide Arten von Gruppen teilnehmen.

Über heteropolare Molekülkolloide. II.

Die Viscosität von Lösungen der Polyacrylsäure und ihrer Salze[1]).

186. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen[2]).

Von

Werner Kern.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 10. 37.)

Die spezifische Viscosität wässeriger Lösungen von Polyacrylsäuren und ihrer Salze kann in einen „ionalen" und einen „makromolekularen" Faktor zerlegt werden. Der ionale Faktor ist durch die Dissoziation bestimmt und hat in niederen Konzentrationen ausschlaggebenden Einfluß. Der makromolekulare Faktor ist wie bei den homöopolaren, fadenmolekularen Molekülkolloiden durch die Länge der Fadenmoleküle bestimmt und hat in hohen Konzentrationen maßgebenden Einfluß. Die Viscosität einer sauren polyacrylsauren *Na*-Salzlösung zeigt mit fortschreitender Neutralisation einen Verlauf, der demjenigen des osmotischen Druckes und der Leitfähigkeit entspricht.

Eine sehr auffallende Eigenschaft der hochmolekularen Verbindungen mit fadenförmigen Teilchen ist die hohe Viscosität ihrer Lösungen. Diese Eigenschaft ist deshalb auch bei einer ganzen Reihe fadenmolekularer Stoffe von vielen Forschern, insbesondere von STAUDINGER und Mitarbeitern[3]) einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden.

Das von EINSTEIN[4]) abgeleitete Viscositätsgesetz für kugelförmige Teilchen in Lösung, das man in der Form

$$\eta_{sp}/c = K \qquad (1)$$

schreiben kann, ist bei Kolloiden mit kugelförmigen Teilchen, entsprechend der Voraussetzung seiner Ableitung, erfüllt[5]). Dagegen versagt dieses Gesetz völlig bei Lösungen fadenförmiger Teilchen, also bei linearen Molekül- und Micellkolloiden.

---

[1]) 6. Mitteilung über Polyacrylsäuren. 5. Mitt. vorstehend. [2]) 185. Mitt. über hochpolymere Verbindungen vorstehend. [3]) STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932. (Im folgenden als „Buch" zitiert.) Ferner die Mitteilungen über hochpolymere Verbindungen. [4]) EINSTEIN, Ann. Physik (A) **19** (1906) 301. [5]) BANCELIN, C. R. Acad. Sci. Paris **152** (1911) 1382. STAUDINGER und HUSEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1691.

Für die Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität solcher Stoffe, insbesondere der fadenmolekularen Molekülkolloide wurde eine Reihe von Formeln vorgeschlagen[1]), die auch in ihrem Gültigkeitsbereich die Versuchsergebnisse mehr oder weniger gut wiedergeben. Ein großer Fortschritt wurde von STAUDINGER[2]) durch die systematische Untersuchung polymerhomologer Reihen erzielt. Es ergab sich in äußerst verdünnten Lösungen (Sollösungen) als Grenzgesetz ein einfacher Zusammenhang zwischen der spezifischen Viscosität und dem Durchschnittsmolekulargewicht M[3]):

$$\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M. \tag{2}$$

Bezeichnen wir mit P den Polymerisationsgrad, mit m das Grundmolekulargewicht, so ist $M = P \cdot m$ und

$$\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot P \cdot m = K_P \cdot P, \tag{2a}$$

wobei $K_P = m \cdot K_m$.

BUNGENBERG DE JONG, KRUYT und LENS[4]) und STAUDINGER und HEUER[5]) haben eine Beziehung zwischen spezifischer Viscosität und Konzentration gefunden, die bei Polystyrolen und anderen hochmolekularen Verbindungen über ein erhebliches Konzentrationsgebiet erfüllt ist und die von STAUDINGER in der Form geschrieben wird:

$$\log \eta_{sp}/c_{gm} = \log (\eta_{sp}/c_{gm})_{c_{gm} \to 0} + K_{St} \cdot c_{gm}. \tag{3}$$

STAUDINGER und HEUER fanden, daß K_{St} in einem einfachen Verhältnis zum Molekulargewicht steht:

$$K_{St} = K_{MSt} \cdot M + b, \tag{4}$$

wobei für jede polymerhomologe Reihe die Konstanten K_{MSt} und b aus Viscositätsmessungen an zwei Produkten bestimmt werden können. Durch Einsetzen erhält man[6]):

$$\log \eta_{sp}/c_{gm} = \log (\eta_{sp}/c_{gm})_{c_{gm} \to 0} + (K_{MSt} \cdot M + b) \cdot c_{gm}$$

$$\eta_{sp}/c_{gm} = (\eta_{sp}/c_{gm})_{c_{gm} \to 0} \cdot 10^{(K_{MSt} \cdot M + b) \cdot c_{gm}} \tag{5}$$

---

[1]) BERL und BÜTLER, Z. ges. Schieß- und Sprengstoffwes. **5** (1910) 82. DUCLAUX und WOLLMANN, Bull. Soc. chim. France (4) **27** (1920) 414. BAKER, J. chem. Soc. London **103** (1913) 1658. FICKENTSCHER, Cellulosechem. **13** (1932) 58. BUNGENBERG DE JONG, KRUYT und LENS, Kolloid-Beih. **36** (1932) 441. STAUDINGER und HEUER, Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 129. HESS und PHILIPPOFF, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 639. [2]) STAUDINGER, loc. cit. [3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 267. [4]) BUNGENBERG DE JONG, KRUYT und LENS, Kolloid-Beih. **36** (1932) 441. [5]) STAUDINGER und HEUER, Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 129. [6]) STAUDINGER und SORKIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 2001.

und unter Berücksichtigung von (2):

$$\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M \cdot 10^{(K_{MSt} \cdot M + b) \cdot c_{gm}}. \qquad (5a)$$

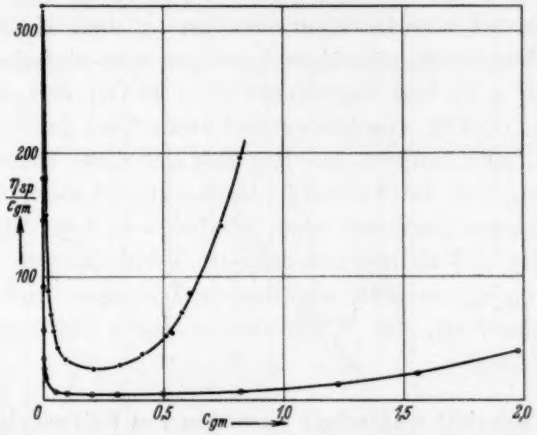


Fig. 1. Spezifische Viscosität η_{sp}/c_{gm} in Abhängigkeit von c_{gm} bei wässerigen Lösungen von Polyacrylsäuren ($P = 200$ ⊙; $P = 1000$ ●).

Bei der Untersuchung der Viscosität von wässerigen Lösungen der Polyacrylsäuren und ihrer Salze[1]) ergab sich nun, daß die Konzentrationsabhängigkeit sehr kompliziert ist und durch keine der angegebenen Beziehungen wiedergegeben werden kann. η_{sp}/c_{gm} ist in verdünnten Lösungen keineswegs konstant, wie die Beziehungen (2) und (2a) für fadenmolekulare Stoffe verlangen, sondern fällt zuerst mit steigender Konzentration sehr steil ab, um dann wieder anzusteigen. Fig. 1 zeigt den Konzentrationsverlauf der spezifischen Viscosität für zwei Säuren vom Polymerisationsgrad 200 und 1000; Fig. 2 zeigt ent-

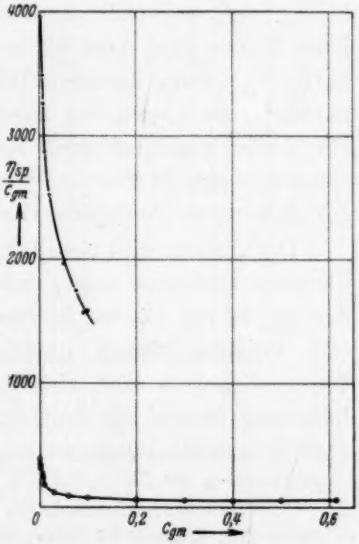


Fig. 2. Spezifische Viscosität η_{sp}/c_{gm} in Abhängigkeit von c_{gm} bei wässerigen Lösungen von neutralen polyacrylsauren Natriumsalzen ($P = 200$ ⊙; $P = 1000$ ●).

[1]) Staudinger u. Trommsdorff, Buch, S. 333. Viele Viscositätsmessungen wurden dieser Arbeit entnommen und zusammen mit neuen Messungen ausgewertet.

sprechend den Konzentrationsverlauf der spezifischen Viscosität bei den neutralen Natriumsalzen derselben Säuren.

Der starke Abfall der spezifischen Viscosität in sehr verdünnten Lösungen mit wachsender Konzentration ist dem Konzentrationsverlauf der Viscosität wässeriger Lösungen von einfachen Elektrolyten, wie er z. B. von GRÜNEISEN[1]) an $LiNO_3$ und $MgSO_4$, von APPLEBY[2]) an $LiNO_3$, von JONES und DOLE[3]) an $BaCl_2$ festgestellt worden ist[4]), sehr ähnlich. Im Hinblick auf diese Tatsache dürfen wir annehmen, daß die Viscosität der hochmolekularen Elektrolyte von zwei Faktoren bestimmt wird, nämlich von ihren Eigenschaften als Elektrolyte und als makromolekulare Verbindungen. Der starke Abfall von η_{sp}/c_{gm} in sehr verdünnten Lösungen wird durch die Elektrolyteigenschaft, der Wiederanstieg durch den makromolekularen Bau bedingt.

I. Die Viscosität wässeriger Lösungen von Polyacrylsäuren.

Trägt man den Logarithmus der spezifischen Viscosität[5]) η_{sp}/c_{gm} von Polyacrylsäuren verschiedenen Polymerisationsgrades gegen $\log c_{gm}$ auf, so erhält man die Kurven der Fig. 3. Man kann bei jeder Kurve zwei Äste unterscheiden: In verdünnten Lösungen zeigt $\log \eta_{sp}/c_{gm}$ einen linearen Abfall mit $\log c_{gm}$; die Geraden sind alle parallel; sie biegen bei einer Konzentration $c_{gm} = 0{\cdot}1$ bis $0{\cdot}3$ um. Die daran anschließenden Kurvenäste sind nicht linear und zeigen einen sehr steilen Anstieg. Die Breite des Viscositätsminimums nimmt mit fallendem Polymerisationsgrad zu.

Der lineare und parallele Verlauf der $\log \eta_{sp}/c_{gm}$-Kurven in verdünnten Lösungen zeigt, daß der Einfluß der Elektrolyteigenschaft der polymeren Säuren in verdünnten Lösungen maßgebend und für alle Polyacrylsäuren unabhängig vom Polymerisationsgrad ist. Dieses Ergebnis läßt sich damit vergleichen, daß in verdünnten Lösungen sowohl die Leitfähigkeit wie auch der osmotische Druck vom Polymerisationsgrad unabhängig ist.

---

[1]) GRÜNEISEN, Wissenschaftl. Abh. PTR. **4** (1905) 151, 237. [2]) APPLEBY, J. chem. Soc. London **97** (1910) 2000. [3]) JONES und DOLE, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 2950. [4]) FALKENHAGEN, Elektrolyte **1932**, 244. [5]) Die Viscositätsmessungen wurden in OSTWALDschen Viscosimetern, also bei etwas veränderlichem Geschwindigkeitsgefälle ausgeführt. Doch ist der Einfluß des Gefälles nicht sehr groß, besonders nicht in den niederviscosen Lösungen, auf die es hier ankommt.

Trägt man nun $\log \eta_{sp}/c_{gm}$ gegen c_{gm} auf (Fig. 4), so erhält man für die konzentrierten Lösungen ($c_{gm} > 0{\cdot}5$) einen linearen Verlauf von $\log \eta_{sp}/c_{gm}$, der der Beziehung (3) entspricht. In diesem Konzentrationsgebiet äußern sich die makromolekularen Eigenschaften der

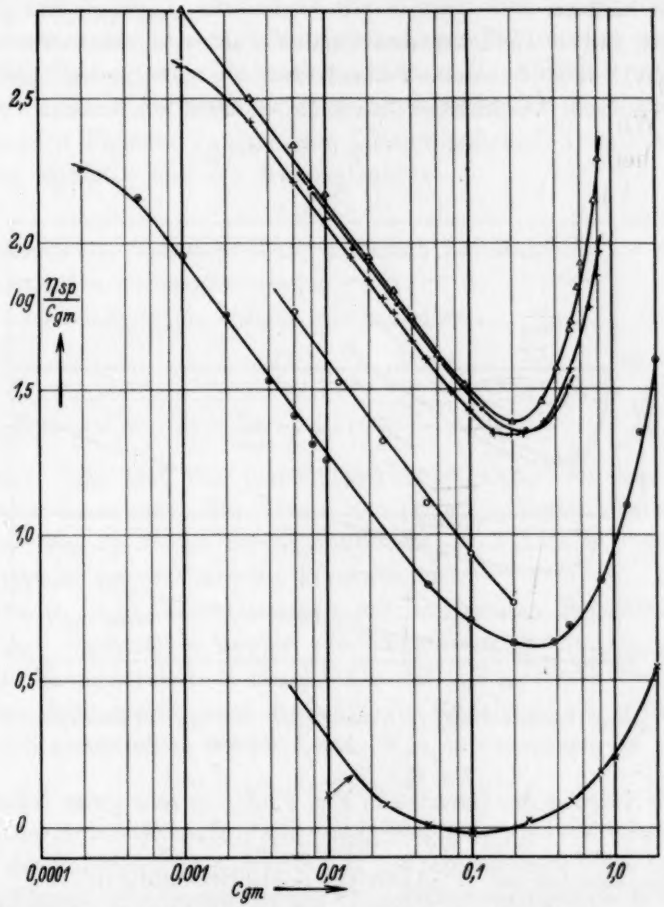


Fig. 3. $\log \eta_{sp}/c_{gm}$ in Abhängigkeit von $\log c_{gm}$ bei wässerigen Lösungen von Polyacrylsäuren ($P = 50$ ×, $P = 200$ ⊙, $P = 350$ ○, $P = 800$ +, $P = 900$ ●, $P = 1000$ △).

polymeren Säuren; die Polyacrylsäuren verhalten sich in konzentrierten Lösungen wie homöopolare, fadenmolekulare Molekülkolloide.

Auf Grund der Kurven der Fig. 3 können wir setzen:

$$\log \eta_{sp}/c_{gm} = \log J_h + \log (\eta_{sp}/c_{gm})_m, \tag{6}$$

oder

$$\eta_{sp}/c_{gm} = J_h \cdot (\eta_{sp}/c_{gm})_m. \tag{7}$$

Wir haben dadurch die spezifische Viscosität in zwei Faktoren zerlegt. Hierbei ist J_h der „ionale Faktor", dessen Größe irgendwie durch die H^+-Aktivität bestimmt wird, und $(\eta_{sp}/c_{gm})_m$ der „makromolekulare Faktor" der spezifischen Viscosität der hochmolekularen Säuren.

Wir wollen zunächst den ionalen Faktor J_h betrachten; entsprechend dem linearen Verlauf der $\log \eta_{sp}/c_{gm} - \log c_{gm}$-Kurven (Fig. 3) in sehr verdünnten Lösungen können wir setzen:

$$\log J_h = \log b + a \cdot \log c_{gm}, \tag{8}$$

oder

$$J_h = b \cdot c_{gm}^a. \tag{9}$$

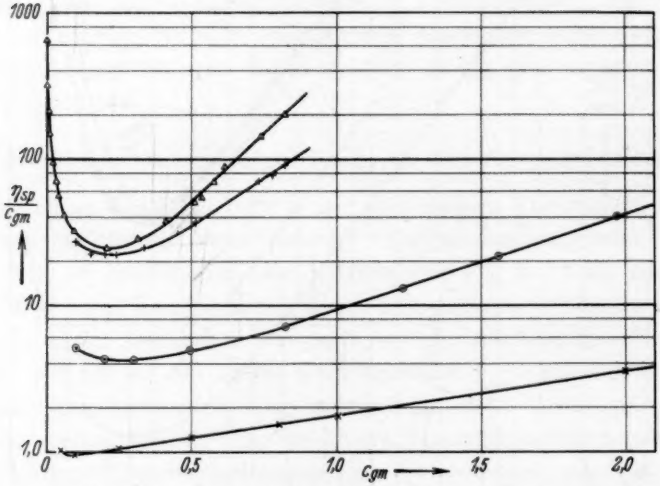


Fig. 4. η_{sp}/c_{gm} (logarithmisch) in Abhängigkeit von c_{gm} bei Lösungen von Polyacrylsäuren ($P=50$ ×, $P=200$ ⊙, $P=800$ +, $P=1000$ △).

Aus der Neigung der Geraden in Fig. 3 folgt in sehr guter Näherung:

$$a = -2/3 \qquad \text{also:} \qquad J_h = b \cdot c_{gm}^{-2/3}.$$

Nun gilt aber für die H^+-Aktivität h die Beziehung[1]):

$$h = h_1 \cdot c_{gm}^{2/3},$$

wobei h_1 die H^+-Aktivität für $c_{gm}=1$ ist.

Setzen wir willkürlich $b=1$, so folgt:

$$J_h = h_1/h. \tag{10}$$

Der ionale Faktor J_h der spezifischen Viscosität der Polyacrylsäuren ist also umgekehrt proportional der H^+-Aktivität. Da h bei allen

[1]) Vgl. Beziehung (7) der vorstehenden Arbeit, S. 260.

untersuchten Polyacrylsäuren vom Polymerisationsgrad 200 bis 2000 unabhängig vom Polymerisationsgrad ist, so können auch die früheren Viscositätsmessungen[1]), bei denen h nicht gemessen worden ist, ausgewertet werden.

J_h und $(\eta_{sp}/c_{gm})_m$ sind durch die angegebenen Beziehungen nur bis auf einen konstanten, aber unbekannten Faktor bestimmt. An Stelle der angegebenen Beziehung zwischen H^+-Aktivität und Konzentration, die den Ausdruck (10) liefert, kann für die Berechnung des ionalen Faktors J_h auch der Zusammenhang[2]) zwischen osmotischem Druck p und der Konzentration

$$p = p_1 \cdot c_{gm}^{2/3}$$

und ebenso der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit[3]) $\varkappa$ und der Konzentration verwendet werden.

Die Beziehung (7) können wir schreiben:

$$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} = \frac{h_1}{h} \cdot \left(\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}\right)_m \tag{7a}$$

oder auch

$$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} \cdot \frac{h}{h_1} = \left(\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}\right)_m .$$

Hiernach läßt sich der makromolekulare Faktor der spezifischen Viscosität berechnen. Trägt man nun $(\eta_{sp}/c_{gm})_m$ logarithmisch gegen c_{gm} auf (Fig. 5), so ist der makromolekulare Faktor in verdünnten Lösungen in erster Näherung konstant.

Die $(\eta_{sp}/c_{gm})_m$-Werte nehmen mit steigendem Polymerisationsgrad zu. Vermutlich werden die Grenzwerte der $(\eta_{sp}/c_{gm})_m$-Werte für die Konzentration 0 ebenso wie die η_{sp}/c_{gm}-Werte der homöopolaren, fadenmolekularen Kolloide die Beziehung (2) erfüllen, die hiernach geschrieben werden kann:

$$\lim_{c_{gm} \to 0} (\eta_{sp}/c_{gm})_m = K_m \cdot M = K_P \cdot P. \tag{11}$$

Eine einwandfreie Prüfung dieser Gleichung wird erst möglich sein, wenn der Polymerisationsgrad P z. B. auf osmotischem Wege bestimmt werden kann. Auf Grund der aus Viscositätsmessungen nach Trommsdorff berechneten Polymerisationsgrade bzw. Molekulargewichte können die K_m-Konstanten der obigen Gleichung angegeben werden.

Die Viscositätsmessungen an einer Reihe von Polyacrylsäuren sind in den Tabellen 1a bis 1e zusammengestellt. In diesen Tabellen

[1]) Z. B. die Messungen von Trommsdorff, Buch, S. 333. [2]) Vgl. Beziehung (10) der vorstehenden Arbeit, S. 270. [3]) Die Leitfähigkeit der freien Polyacrylsäuren ist nach der vorstehenden Arbeit im wesentlichen durch die H^+ bedingt.

ist außerdem die gemessene oder berechnete[1]) H^+-Aktivität angegeben. Für die Polyacrylsäuren niedersten Polymerisationsgrades ist die Berechnung von h, weil bei diesen die Gültigkeit der angewandten Beziehung[1]) nicht bewiesen ist, sicher mit erheblichen Fehlern verbunden, die sich dann bei der Berechnung des „makromolekularen Faktors" der spezifischen Viscosität ungünstig auswirken.

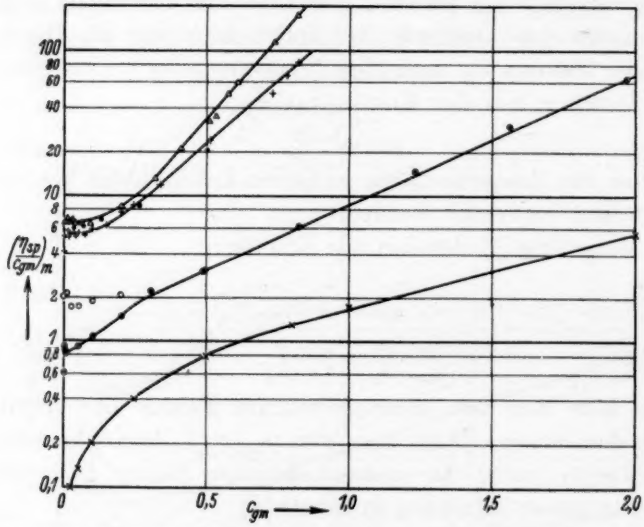


Fig. 5. Der makromolekulare Faktor $(\eta_{sp}/c_{gm})_m$ (logarithmisch) von wässerigen Lösungen von Polyacrylsäuren ($P=50$ ×; $P=200$ ⊙; $P=350$ ○; $P=800$ +; $P=900$ ●; $P=1000$ △) in Abhängigkeit von c_{gm}.

Tabelle 1. Spezifische Viscosität, Wasserstoffionenaktivität und makromolekularer Faktor $(\eta_{sp}/c_{gm})_m$ für Polyacrylsäuren verschiedenen Polymerisationsgrades in Abhängigkeit von der Konzentration (20°).

c_{gm}	h	η_{sp}/c_{gm}	$(\eta_{sp}/c_{gm})_m$
	a) $P=200$ (h ber.).		
0·0002	$2{\cdot}14\cdot10^{-5}$	180	0·61
0·0005	$3{\cdot}98\cdot10^{-5}$	146	0·92
0·001	$6{\cdot}31\cdot10^{-5}$	92	0·92
0·002	$1{\cdot}00\cdot10^{-4}$	57	0·90
0·004	$1{\cdot}59\cdot10^{-4}$	34	0·86
0·006	$2{\cdot}09\cdot10^{-4}$	25·5	0·84
0·008	$2{\cdot}51\cdot10^{-4}$	20·3	0·81
0·01	$2{\cdot}95\cdot10^{-4}$	18·0	0·84
0·05	$8{\cdot}51\cdot10^{-4}$	6·8	0·92
0·1	$1{\cdot}35\cdot10^{-3}$	5·1	1·09

[1]) Gleichung (6) oder (7), ferner Fig. 5 der vorstehenden Arbeit, S. 260.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

c_{gm}	h	η_{sp}/c_{gm}	$(\eta_{sp}/c_{gm})_m$
0·2	$2{\cdot}14\cdot10^{-3}$	4·32	1·47
0·308	$3{\cdot}23\cdot10^{-3}$	4·32	2·20
0·494	$3{\cdot}89\cdot10^{-3}$	4·92	3·03
0·823	$5{\cdot}62\cdot10^{-3}$	7·03	6·22
1·23	$7{\cdot}25\cdot10^{-3}$	12·9	14·8
1·56	$8{\cdot}52\cdot10^{-3}$	21·8	29·5
1·973	$1{\cdot}00\cdot10^{-2}$	40·0	63·4
	b) $P=350$ (h gef.).		
0·00625	$2{\cdot}14\cdot10^{-4}$	59·2	2·03
0·0125	$3{\cdot}98\cdot10^{-4}$	33·9	2·14
0·025	$5{\cdot}13\cdot10^{-4}$	21·1	1·71
0·05	$8{\cdot}51\cdot10^{-4}$	12·7	1·71
0·10	$1{\cdot}35\cdot10^{-3}$	8·64	1·86
0·2	$2{\cdot}14\cdot10^{-3}$	5·95	2·03
	c) $P=800$ (h ber.).		
0·001	$6{\cdot}31\cdot10^{-5}$	410	4·10
0·003	$1{\cdot}32\cdot10^{-4}$	263	5·50
0·006	$2{\cdot}09\cdot10^{-4}$	163	5·39
0·01	$2{\cdot}95\cdot10^{-4}$	122	5·70
0·015	$3{\cdot}72\cdot10^{-4}$	89·4	5·28
0·02	$4{\cdot}57\cdot10^{-4}$	74·8	5·54
0·025	$5{\cdot}13\cdot10^{-4}$	65·2	5·31
0·03	$6{\cdot}17\cdot10^{-4}$	57·4	5·61
0·04	$7{\cdot}24\cdot10^{-4}$	46·2	5·29
0·05	$8{\cdot}51\cdot10^{-4}$	40·4	5·45
0·075	$1{\cdot}10\cdot10^{-3}$	31·2	5·44
0·10	$1{\cdot}35\cdot10^{-3}$	27·4	5·86
0·15	$1{\cdot}74\cdot10^{-3}$	22·5	6·21
0·20	$2{\cdot}14\cdot10^{-3}$	22·3	7·56
0·2406	$2{\cdot}40\cdot10^{-3}$	22·4	8·50
0·335	$3{\cdot}02\cdot10^{-3}$	24·6	11·8
0·514	$4{\cdot}07\cdot10^{-3}$	37·2	23·9
0·73	$5{\cdot}13\cdot10^{-3}$	60·9	49·6
0·778	$5{\cdot}37\cdot10^{-3}$	78·2	66·5
0·818	$5{\cdot}62\cdot10^{-3}$	92·7	82·5
	d) $P=900$ (h gef.).		
0·0078	$2{\cdot}19\cdot10^{-4}$	156·2	5·42
0·0156	$3{\cdot}72\cdot10^{-4}$	95·6	5·63
0·0313	$6{\cdot}17\cdot10^{-4}$	61·8	6·00
0·0625	$9{\cdot}77\cdot10^{-4}$	40·5	6·30
0·125	$1{\cdot}55\cdot10^{-3}$	27·1	6·70
0·250	$2{\cdot}40\cdot10^{-3}$	22·9	8·70
0·50	$3{\cdot}98\cdot10^{-3}$	32·0	20·3
	e) $P=1000$ (h ber.).		
0·001	$6{\cdot}32\cdot10^{-5}$	640	6·42
0·003	$1{\cdot}32\cdot10^{-4}$	320	6·68
0·006	$2{\cdot}09\cdot10^{-4}$	218	7·21
0·01	$2{\cdot}95\cdot10^{-4}$	148	6·91
0·02	$4{\cdot}57\cdot10^{-4}$	88·5	6·42
0·03	$6{\cdot}17\cdot10^{-4}$	68·7	6·72

Tabelle 1 (Fortsetzung).

c_{gm}	h	η_{sp}/c_{gm}	$(\eta_{sp}/c_{gm})_m$
0·04	$7{\cdot}24\cdot10^{-4}$	56·3	6·46
0·06	$9{\cdot}55\cdot10^{-4}$	42·2	6·39
0·093	$1{\cdot}26\cdot10^{-3}$	32·7	6·53
0·2055	$2{\cdot}17\cdot10^{-3}$	24·6	8·46
0·317	$2{\cdot}88\cdot10^{-3}$	29·1	13·3
0·412	$3{\cdot}55\cdot10^{-3}$	37·5	21·1
0·51	$3{\cdot}98\cdot10^{-3}$	51·4	32·5
0·535	$4{\cdot}17\cdot10^{-3}$	53·7	35·6
0·575	$4{\cdot}36\cdot10^{-3}$	71·0	49·1
0·61	$4{\cdot}47\cdot10^{-3}$	87·0	60·2
0·74	$5{\cdot}13\cdot10^{-3}$	142	115
0·818	$5{\cdot}62\cdot10^{-3}$	196	174

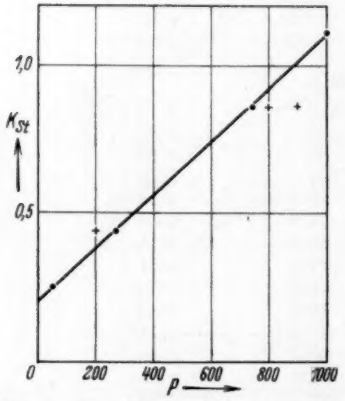


Fig. 6. K_{St}-Konstanten in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad P der Polyacrylsäuren (P n. Trommsdorff +; P nach Gleichung (4) ●).

In Tabelle 2 sind die nach Trommsdorff berechneten Polymerisationsgrade, ferner die Grenzwerte des makromolekularen Faktors $(\eta_{sp}/c_{gm})_m$ für kleine Konzentrationen, die aus Fig. 5 entnommenen K_{St}-Konstanten und die aus diesen Werten nach den Gleichungen (4) und (11) berechneten Polymerisationsgrade angegeben. In Fig. 6 sind die K_{St}-Konstanten gegen die nach Trommsdorff und nach Gleichung (4) berechneten Polymerisationsgrade aufgetragen. Man erkennt, daß Beziehung (4) annähernd erfüllt ist.

Tabelle 2. Polymerisationsgrad, $\lim (\eta_{sp}/c_{gm})_m$ und K_{St}-Konstanten von Polyacrylsäuren.

P [1]	$\lim (\eta_{sp}/c_{gm})_m$	P aus $\lim (\eta_{sp}/c_{gm})_m$	K_{St}	P aus K_{St}
50	—	—	0·25	50
200[2])	0·87	130	0·44	270
350	2·0	300	—	—
800	5·4	800	0·86	740
900	5·5	820	0·86	740
1000	6·7	1000	1·11	1000

[1]) Nach Staudinger und Trommsdorff, Liebigs Ann. Chem. **502** (1933) 201.

[2]) Nach Liebigs Ann. Chem. **502** errechnet sich hier $P = 340$; dieser Wert ist aber nach anderen Beobachtungen zu hoch. Der Polymerisationsgrad dieser Polyacrylsäure kann zu 200 geschätzt werden.

Durch die angegebene Zerlegung der spezifischen Viscosität wässeriger Lösungen der Polyacrylsäuren in zwei Faktoren, von denen der eine durch die ionalen Eigenschaften, der andere durch die makromolekularen Eigenschaften bedingt ist, ist das Verständnis für die Viscositätseigenschaften hochmolekularer Säuren angebahnt. Bei Polynucleinsäuren[1]) und Polysaccharidsäuren[2]) sind Viscositätsmessungen ausgeführt worden, die ein ähnliches Bild wie die Messungen der Polyacrylsäuren geben.

II. Die Viscosität wässeriger Lösungen von neutralen Salzen der Polyacrylsäuren.

Die spezifische Viscosität wässeriger Lösungen der Alkalisalze der Polyacrylsäuren zeigt einen Konzentrationsverlauf, der äußerlich dem der freien Polyacrylsäuren ähnlich ist[3]). Mit wachsender Konzentration nimmt η_{sp}/c_{gm} sehr stark ab, erreicht bei $c_{gm} = 0{\cdot}3$ bis $0{\cdot}5$ ein Minimum und steigt dann wieder an[4]) (vgl. die Fig. 1 und 2). Wir können auch bei den Salzen annehmen, daß, außer dem Geschwindigkeitsgefälle, zwei Faktoren die Viscosität der Lösungen beeinflussen, ein ionaler Faktor, der in verdünnten Lösungen maßgebend ist, und ein makromolekularer Faktor, der in konzentrierten Lösungen sich besonders bemerkbar macht. Trägt man entsprechend Fig. 3 auch bei den neutralen *Na*-Salzen $\log \eta_{sp}/c_{gm}$ gegen $\log c_{gm}$ auf, so ergeben sich die Kurven der Fig. 7.

Alle Meßreihen, die sich über ein genügendes Konzentrationsgebiet erstrecken, zeigen, daß $\log \eta_{sp}/c_{gm}$ und damit auch η_{sp}/c_{gm} mit sinkender Konzentration einem endlichen Grenzwert zustrebt[5]). Diejenigen Konzentrationskurven der Fig. 7, die an den Lösungen ein und derselben polyacrylsauren Natriumsalze, aber bei verschiedenem Geschwindigkeitsgefälle erhalten wurden, sind in dem untersuchten Konzentrationsgebiet parallel; d. h. die Meßreihen bei zwei verschiedenen Geschwindigkeitsgefällen unterscheiden sich nur durch einen konstanten Faktor. Deshalb vergleichen wir im folgenden die Meßreihen an polyacrylsauren *Na*-Salzen

[1]) Bungenberg de Jong und Vries, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49** (1930) 658. [2]) Agar: Kruyt und Bungenberg de Jong, Kolloid-Beih. **28** (1928) 1. Gummi arabicum: Kruyt und Mitarbeiter, Kolloid-Beih. **37** (1933) 395. Taft und Malm, J. physic. Chem. **35** (1931) 874. Amy, Ann. Chim. (11) **2** (1934) 287. [3]) Vgl. die Messungen von E. Trommsdorff, Buch, Fig. 89, S. 346 und Fig. 96, S. 362. Die meisten dieser Viscositätsmessungen wurden bei konstantem Geschwindigkeitsgefälle, also unter vergleichbaren Bedingungen ausgeführt. [4]) Dieser Wiederanstieg von η_{sp}/c_{gm} bei den Salzen wurde von Trommsdorff zwar in einem Falle beobachtet, aber in der Fig. 89, Buch, S. 346 nicht eingezeichnet. [5]) Dies bedeutet, daß die η_{sp}-Konzentrationskurven mit endlicher Tangente in den Nullpunkt einmünden.

verschiedenen Polymerisationsgrades bei gleichem Geschwindigkeitsgefälle, und zwar wählen wir die kleinen Geschwindigkeitsgefälle, weil mit diesen Messungen auch die an relativ niedermolekularen, hemikolloiden, polyacrylsauren Natriumsalzen im OSTWALDschen Viscosimeter ausgeführten Messungen verglichen werden können.

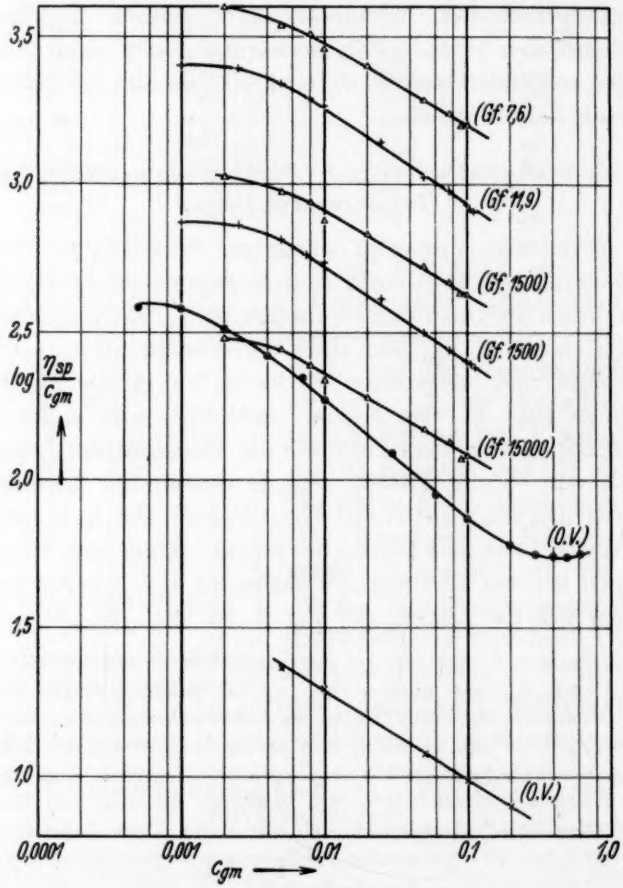


Fig. 7. Spezifische Viscosität wässeriger Lösungen der neutralen Natriumsalze von Polyacrylsäuren ($P=50$ ×; $P=200$ ⊙; $P=800$ +; $P=1000$ △) in Abhängigkeit von der Konzentration c_{gm} (beide Maßstäbe logarithmisch). Gf. = Geschwindigkeitsgefälle; O.V. = OSTWALD-Viscosimeter.

Für die spezifische Viscosität η_{sp}/c_{gm} der polyacrylsauren *Na*-Salze können wir nach Fig. 7 und in Analogie zu der für die freien Polyacrylsäuren gültigen Gleichung (7) setzen:

$$\eta_{sp}/c_{gm} = J_{Na} \cdot (\eta_{sp}/c_{gm})_m, \qquad (12)$$

wobei J_{Na} ein „ionaler", $(\eta_{sp}/c_{gm})_m$ ein „makromolekularer" Faktor der spezifischen Viscosität bedeuten.

Nach den Untersuchungen von STAUDINGER[1]) und seinen Mitarbeitern an homöopolaren Molekülkolloiden ist die Viscosität der Lösungen fadenmolekularer Stoffe in erster Linie durch die Länge der Fadenmoleküle bedingt. Diese ist bei einer bestimmten Polyacrylsäure und ihren Salzen desselben Polymerisationsgrades wahrscheinlich gleich, oder steht bei verschiedenen polymerhomologen Säuren und ihren Salzen mindestens in einem konstanten Verhältnis. Deshalb können wir, um zu einer Auswertung der Gleichung (12) zu kommen, den an sich unbekannten makromolekularen Viscositätsfaktor der polyacrylsauren Salze dem nach Gleichung (7a) bekannten makromolekularen Viscositätsfaktor der freien Polyacrylsäuren gleichsetzen. Dadurch erhalten wir die Möglichkeit, aus Beziehung (12) den ionalen Viscositätsfaktor J_{Na} unter den angegebenen Voraussetzungen zu berechnen. Die Annahme der Gleichheit der beiden makromolekularen Faktoren der spezifischen Viscositäten von den polymeren Säuren und ihren Salzen ist nicht bewiesen. Diese Annahme gewinnt aber im Hinblick auf das STAUDINGERsche Viscositätsgesetz[1]) an Wahrscheinlichkeit, da die Kettenlängen der Makromoleküle der Säuren und der polymeranalogen Salze dieselben sind. Inwieweit die Ladungen der ionisierten Carboxylgruppen die Molekülgestalt und damit auch die Kettenlänge beeinflussen, entzieht sich unserer Kenntnis. Die Berechtigung der obigen Annahmen kann sich aber insbesondere dadurch erweisen, daß die auf Grund derselben nach (12) erhaltenen ionalen Faktoren J_{Na} in einem Zusammenhang mit den anderen

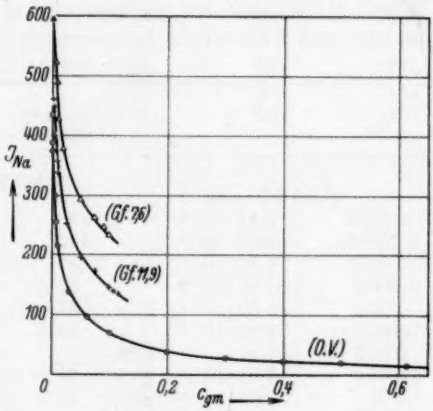


Fig. 8. J_{Na} von wässerigen Lösungen neutraler polyacrylsaurer Natriumsalze in Abhängigkeit von der Konzentration c_{gm} (20°). ($P = 200$ ⊙; $P = 800$ +; $P = 1000$ △.) Gf. = Geschwindigkeitsgefälle; O.V. = OSTWALD-Viscosimeter.

[1]) STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 267.

ionalen Eigenschaften der Lösungen der hochmolekularen Salze, also z. B. dem osmotischen Druck, der Leitfähigkeit[1]), stehen.

In den Tabellen 3a bis 3c sind Konzentrationsreihen von Viscositätsmessungen an Polyacrylsäuren und ihren neutralen *Na*-Salzen zusammengestellt, ferner die berechneten ionalen und makromolekularen Viscositätsfaktoren. J_{Na} ist in Fig. 8 gegen c_{gm} aufgetragen.

Um die Funktion $J_{Na}(c_{gm})$ erkennen zu können, sind noch Viscositätsmessungen an polyacrylsauren Natriumsalzen in einem größeren Konzentrationsgebiet notwendig.

Tabelle 3. Ionaler und makromolekularer Faktor der spezifischen Viscosität von wässerigen Lösungen neutraler polyacrylsaurer Natriumsalze (20°).

c_{gm}	h	η_{sp}/c_{gm} Säure	$(\eta_{sp}/c_{gm})_m$	η_{sp}/c_{gm}	J_{Na}
		a) $P=200$.		Salz (O.V.)[2])	
0·0002	$2{\cdot}14\cdot10^{-5}$	180	0·61		
0·0005	$3{\cdot}98\cdot10^{-5}$	146	0·92	378	435
0·001	$6{\cdot}31\cdot10^{-5}$	92	0·92	338	389
0·002	$1{\cdot}00\cdot10^{-4}$	57	0·90	325	374
0·004	$1{\cdot}59\cdot10^{-4}$	34	0·86	263	302
0·006	$2{\cdot}09\cdot10^{-4}$	25·5	0·84		
0·007				222	255
0·008	$2{\cdot}51\cdot10^{-4}$	20·3	0·81		
0·01	$2{\cdot}95\cdot10^{-4}$	18·0	0·84	186	214
0·03				122	140
			Mittel: 0·87		
0·05	$8{\cdot}51\cdot10^{-4}$	6·8	0·92		
0·06			(0·93)	89·7	96·5
0·1	$1{\cdot}35\cdot10^{-3}$	5·1	1·09	74·6	68·5
0·2	$2{\cdot}14\cdot10^{-3}$	4·32	1·47	60·6	37·9
0·3			(2·2)	55·9	25·4
0·308	$3{\cdot}23\cdot10^{-3}$	4·32	2·20		
0·4			(2·6)	55·8	21·4
0·494	$3{\cdot}89\cdot10^{-3}$	4·92	3·03		
0·50			(3·0)	54·8	18·0
0·6125			(4·0)	55·7	13·9
0·823	$5{\cdot}62\cdot10^{-3}$	7·03	6·22		
1·00	$6{\cdot}31\cdot10^{-3}$				
		b) $P=800$.			
				Salz (Gf. 11·9)[3])	
0·001	$6{\cdot}31\cdot10^{-5}$	410	4·10	2500	458
0·0025				2440	447
0·003	$1{\cdot}32\cdot10^{-4}$	263	5·50		
0·005				2180	400
0·006	$2{\cdot}09\cdot10^{-4}$	163	5·39		

[1]) Hier ist auch die elektrometrische Aktivität der Na^+ zu nennen.

[2]) O.V. = OSTWALD-Viscosimeter. [3]) Gf. = Geschwindigkeitsgefälle.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

c_{gm}	h	η_{sp}/c_{gm} Säure	$(\eta_{sp}/c_{gm})_m$	η_{sp}/c_{gm}	J_{Na}
				Salz (Gf. 11·9)[1])	
0·0075				1950	357
0·01	$2{\cdot}95\cdot10^{-4}$	122	5·70	1840	337
0·015	$3{\cdot}72\cdot10^{-4}$	89·4	5·28		
0·02	$4{\cdot}57\cdot10^{-4}$	74·8	5·54		
0·025	$5{\cdot}13\cdot10^{-4}$	65·2	5·31	1380	253
0·03	$6{\cdot}17\cdot10^{-4}$	57·4	5·61		
0·04	$7{\cdot}24\cdot10^{-4}$	46·2	5·29		
0·05	$8{\cdot}51\cdot10^{-4}$	40·4	5·45	1061	195
0·075	$1{\cdot}10\cdot10^{-3}$	31·2	5·44	945	173
			Mittel: 5·45		
0·10	$1{\cdot}35\cdot10^{-3}$	27·4	5·86	844	144
0·107			(5·9)	830	141
0·1142			(6·0)	805	134
0·150	$1{\cdot}74\cdot10^{-3}$	22·5	6·21		
1·0	$6{\cdot}31\cdot10^{-3}$				
		c) $P = 1000$.			
				Salz (Gf. 7·6)[1])	
0·001	$6{\cdot}32\cdot10^{-5}$	640	6·42		
0·002				3970	598
0·003	$1{\cdot}32\cdot10^{-4}$	320	6·68		
0·005				3490	526
0·006	$2{\cdot}09\cdot10^{-4}$	218	7·21		
0·008				3260	491
0·01	$2{\cdot}95\cdot10^{-4}$	148	6·91	2870	432
0·02	$4{\cdot}57\cdot10^{-4}$	88·5	6·42	2520	380
0·03	$6{\cdot}17\cdot10^{-4}$	68·7	6·72		
0·04	$7{\cdot}24\cdot10^{-4}$	56·3	6·46		
0·05				1960	295
0·06	$9{\cdot}55\cdot10^{-4}$	42·2	6·39		
0·075				1750	264
0·09				1570	247
0·093	$1{\cdot}26\cdot10^{-3}$	32·7	6·53		
			Mittel: 6·64		
0·10			(6·8)	1590	234
0·2055	$2{\cdot}17\cdot10^{-3}$	24·6	8·46		
1·0	$6{\cdot}31\cdot10^{-3}$				

III. Die Viscosität wässeriger Lösungen von neutralen Natriumsalzen der Polyacrylsäuren bei Zusatz von Neutralsalzen.

Es ist ein bekanntes und auffallendes Phänomen, daß die Viscosität der Lösungen von Salzen hochmolekularer Säuren auf Zusatz von kleinen Mengen Neutralsalzen außerordentlich stark sinkt[2]). Eine Reihe von Beobachtungen wurde von TROMMSDORFF[3]) an Lösungen von polyacrylsaurem *Na* bei Zusatz von *NaCl* oder *NaOH*

[1]) Gf. = Geschwindigkeitsgefälle. [2]) Z. B. bei Gummiarabikum, vgl. THOMAS, Colloid Chemistry 1934, S. 378, dort auch weitere Literatur. [3]) TROMMSDORFF, Buch, S. 364ff.

gemacht. STAUDINGER und TROMMSDORFF[1]) fanden, daß polyacrylsaure *Na*-Salze sich in Salzlösungen so verhalten wie homöopolare Molekülkolloide, daß also die beobachteten, eigenartigen Erscheinungen der wässerigen Lösungen heteropolarer Molekülkolloide bei Zusatz von Neutralsalzen oder starken Basen verschwinden. Hierauf wurde von diesen Autoren eine Bestimmung des Molekulargewichts der Polyacrylsäuren mit Hilfe von Viscositätsmessungen begründet. Es liegt nun nahe, den Einfluß von Neutralsalzen auf die Viscosität der hochpolymeren Salze auszuwerten mittels einer Beziehung, die den Gleichungen (7) und (12) nachgebildet ist.

$$\eta_{sp}/c_{gm} = J_s \cdot (\eta_{sp}/c_{gm})_m. \tag{13}$$

In diesem Falle können wir annehmen, daß $(\eta_{sp}/c_{gm})_m$ konstant ist:

$$(\eta_{sp}/c_{gm})_m = k. \tag{14}$$

Die Berechtigung hierzu folgt daraus, daß sich durch Salzzusatz zu den Lösungen die Molekülgröße nicht ändert und sehr wahrscheinlich auch nicht die gestreckte Molekülgestalt, also die Kettenlänge. Dafür spricht insbesondere, daß in stark salzhaltigen Lösungen für die polyacrylsauren *Na*-Salze das STAUDINGERsche Viscositätsgesetz gilt, und daß nach Bestimmung der K_m-Konstanten die Berechnung von Polymerisationsgraden nach Gleichung (11) möglich ist. Wir können also schreiben:

$$\eta_{sp}/c_{gm} = k \cdot J_s, \tag{13a}$$

wobei J_s der durch den Neutralsalzzusatz bedingte ionale Faktor der spezifischen Viscosität ist; J_s ist durch η_{sp}/c_{gm} nur bis auf einen konstanten Faktor bestimmt.

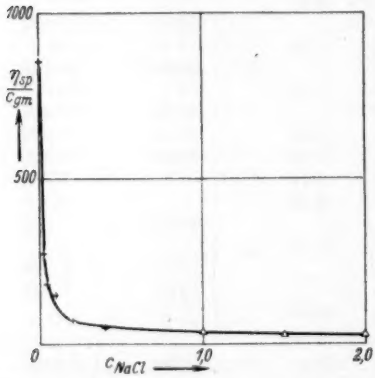


Fig. 9. Spezifische Viscosität η_{sp}/c_{gm} wässeriger Lösungen von neutralen polyacrylsauren Natriumsalzen ($P = 800$ +; $P = 1000$ △) in Abhängigkeit von der *NaCl*-Konzentration.

In Fig. 9 sind die von TROMMSDORFF gemessenen η_{sp}/c_{gm}-Werte von neutralem polyacrylsaurem Natrium in Abhängigkeit von der *NaCl*-Konzentration aufgetragen. Die Kurve, die den Konzentrationsverlauf der J_s-Funktion wiedergibt, hat Ähnlichkeit mit den $J_{Na}(c_{gm})$-Kurven der Fig. 8.

[1]) STAUDINGER und TROMMSDORFF, Liebigs Ann. Chem. **502** (1933) 201.

IV. Die Viscosität von wässerigen Lösungen der Polyacrylsäuren mit steigendem Titrationsgrad.

Die Viscosität wässeriger Lösungen von Polyacrylsäuren nimmt bei Zusatz von *NaOH* zuerst linear stark zu, um dann bei einem

Tabelle 4. Spezifische Viscosität wässeriger Lösungen der sauren und neutralen Natriumsalze einer Polyacrylsäure vom Polymerisationsgrad 340 in Abhängigkeit vom Titrationsgrad (20°). $c_{gm}=0{\cdot}0625$.

p_H	h	c_{Na}	α'	η_{sp}/c_{gm}
2·95	$1{\cdot}12\cdot10^{-3}$	0·0000	0·018	13·0
3·12	$7{\cdot}58\cdot10^{-4}$	0·0005	0·020	15·4
3·28	$5{\cdot}25\cdot10^{-4}$	0·001	0·025	18·6
3·46	$3{\cdot}47\cdot10^{-4}$	0·002	0·038	26·3
3·84	$1{\cdot}45\cdot10^{-4}$	0·004	0·066	45·6
4·36	$4{\cdot}37\cdot10^{-5}$	0·008	0·130	85·3
5·13	$7{\cdot}42\cdot10^{-6}$	0·016	0·256	150
6·24	$5{\cdot}75\cdot10^{-7}$	0·032	0·512	219
6·71	$1{\cdot}95\cdot10^{-7}$	0·040	0·640	233
7·48	$3{\cdot}31\cdot10^{-8}$	0·050	0·800	247

Titrationsgrad von etwa 0·3 umzubiegen (Tabelle 4, Fig. 10). Kurz vor dem Äquivalenzpunkt erreicht die Viscosität ein Maximum und sinkt danach sehr steil ab. Bei weiterem Zusatz von Lauge verhält sich die Lösung wie Lösungen von polyacrylsauren Natriumsalzen bei Zusatz von Neutralsalzen. Dieser komplizierte Kurvenverlauf wurde schon von TROMMSDORFF[1]) beobachtet. Es fällt auf, daß die Viscositätskurven bis zum Neutralpunkt den entsprechenden Kurven der Leitfähigkeit und des osmotischen Druckes[2]) sehr ähnlich sind. In allen drei Fällen beobachten wir einen anfänglich steilen, linearen

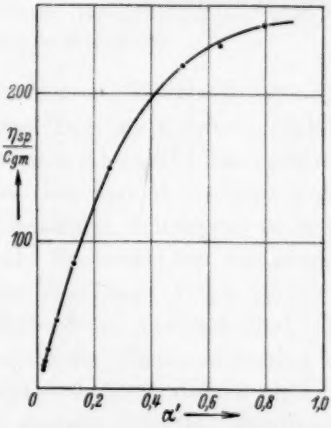


Fig. 10. Spezifische Viscosität wässeriger Lösungen der sauren und neutralen Natriumsalze einer Polyacrylsäure ($P=340$ ●) in Abhängigkeit vom Titrationsgrad (20°). ($c_{gm}=0{\cdot}0625$.)

[1]) TROMMSDORFF, Buch, S. 363, Fig. 97. Vgl. ferner: PAULI und VALKÓ, Eiweißkörper. 1933. S. 265. In Tabelle 4 und Fig. 10 ist der Verlauf von η_{sp}/c_{gm} nur bis zum Maximum angegeben, da hier der danach folgende Viscositätsabfall nicht interessiert. [2]) Fig. 8 und Fig. 11 der vorstehenden Arbeit, S. 267 und 276.

Anstieg und ein Umbiegen der Kurven mit zunehmendem Titrationsgrad.

Wir können deshalb annehmen, daß bei der Viscosität wie auch bei der Leitfähigkeit und beim osmotischen Druck die Ursache dieses Verlaufes dieselbe ist. Es ist die zunehmende Ausbildung der Ionenwolken um die hochmolekularen Polyacrylsäureanionen, also die Wechselwirkung der polywertigen Fadenionen mit den einwertigen Alkaliionen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. STAUDINGER, möchte ich für die Anregung und großzügige Förderung dieser und der vorstehenden Arbeit herzlich danken.

Der „Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft" und der „Deutschen Forschungsgemeinschaft" danke ich für bereitgestellte Mittel, ebenso den Direktionen der Werke Höchst, Leverkusen und Ludwigshafen der I.G.Farbenindustrie A.G. für die Überlassung von Ausgangsmaterialien.

Beitrag zur Theorie der Schillerschichten.

Von

P. Bergmann, P. Löw-Beer und **H. Zocher.**

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 11. 37.)

Ausgehend von der Poissonschen Gleichung und der Beziehung zwischen Potential und Ionenkonzentration wird der Gleichgewichtsabstand berechnet, bis auf welchen eine größere Anzahl aufgeladener, dünner Lamellen durch die Schwerkraft zusammengedrängt werden. Mit der gefundenen Abhängigkeit dieses Abstandes von Elektrolytkonzentration, Lamellenzahl und DK wurden entsprechende Beobachtungen an den Schillerschichten der Wolframsäure verglichen. Es zeigt sich, daß die Größe des Abstandes bei kleinen Konzentrationen sich zu den beobachteten Werten ergibt. Bei höheren Elektrolytkonzentrationen sind die berechneten Abstände kleiner als die beobachteten. Bezüglich des Einflusses von Lamellenzahl und DK ist die Übereinstimmung befriedigend.

Aus einer Reihe von Tatsachen geht hervor, daß Kräfte zwischen den in einer kolloiden Lösung enthaltenen Teilchen zu einem stabilen Gleichgewichte bei bestimmten gegenseitigen Abstand führen können.

Am deutlichsten ist dies wohl bei den von H. Zocher[1]) entdeckten Taktosolen der Fall, d. h. bei kolloiden Lösungen, in denen nichtkugelige Kolloidteilchen zu einer Faserstruktur zusammengetreten sind. Unter diesen Taktosolen sind zwei Arten zu unterscheiden, die offenbar durch die Teilchenform bedingt sind. Bei stäbchenförmigen Teilchen ist die Anordnung durchaus analog der der Moleküle in einem nematischen Körper: die Stäbchen sind mit ihrer Längsachse einander parallel gestellt. Scheibchenförmige Teilchen dagegen können eine Anordnung ergeben wie die Moleküle eines smektischen Körpers: die Scheibchen sind — mit ihrer kürzesten Achse parallel stehend — in Schichten von konstantem Abstand angeordnet. In beiden Fällen handelt es sich um Sole, d. h. zwischen den Teilchen befindet sich so viel Dispersionsmedium (Wasser), daß sie noch eine lebhafte Brownsche Bewegung in Form von Schwingungen um die Ruhelage bzw. Rotation um die Faserachse besitzen.

[1]) H. Zocher, Z. anorg. allg. Chem. **147** (1925) 91 und Jacobsohn, Kolloid-Z. **41** (1927) 220; Kolloid-Beih. **28** (1929) 167.

Taktosole der ersten Art vermögen kolloide Lösungen von Vanadinpentoxyd, Benzopurpurin 4B, Benzopurpurin 6B und Aluminiumhydroxyd zu bilden, Taktosole der zweiten Art Sole von Goethit und Wolframsäure. Die Gleichgewichtsabstände in den beiden letztgenannten Fällen sind von der Dimension der Lichtwellenlängen, so daß diese vielfach geschichteten Systeme einen lebhaften Farbenglanz besitzen. Nach dieser Erscheinung werden sie als „Schillerschichten" bezeichnet. Da es leicht ist, die Ordnung der Interferenzfarben durch Variation des Einfallswinkels zu bestimmen, hat man in dem farbigen Reflex ein vorzügliches Hilfsmittel zur Bestimmung der Schichtungsperiode. Diese Schillerschichten sind demnach ein ausgezeichnetes Objekt für das Studium der Kraftwirkungen zwischen den Teilchen eines Soles.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß die abstoßenden Kräfte, welche bei kleinerem Abstande über die zusammentreibenden überwiegen, elektrischer Natur sind. Dies geht unter anderem aus der starken Abnahme der Schichtperiode mit wachsender Elektrolytkonzentration hervor. In den Fällen, in denen sich „Taktoide" bilden, d. h. Tropfen von konzentriertem Taktosol in dem ungeordneten Sol („Ataktosol") müssen die zusammentreibenden Kräfte allseitig wirkende Anziehungskräfte sein, wohl von der Art der VAN DER WAALSschen Kräfte. Nach H. KALLMANN und M. WILLSTÄTTER[1]) können tatsächlich weitreichende molekulare Kräfte derart mit den elektrostatischen Kräften zu einem Gleichgewicht führen (nähere Angaben über die Berechnung dieser Kräfte liegen nicht vor).

Bei den Wolframsäure-Schillerschichten konnten „Taktoide" nicht beobachtet werden, und in einer neuerlichen Untersuchung von ZOCHER und LÖW-BEER[2]) wurde festgestellt, daß hier die Schwerkraft als zusammentreibendes Moment eine maßgebende Rolle spielt. Es sollte nun versucht werden, das Gleichgewicht zwischen Schwerkraft und elektrostatischer Abstoßung in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration rechnerisch zu erfassen. Zu diesem Zwecke dürfte die Betrachtungsweise von GOUY[3]) über die Verteilung der Ionen in der Nähe einer aufgeladenen Wand durchaus hinreichend sein, da es sich um relativ große Abstände handelt, in denen Adsorptionskräfte wohl

[1]) H. KALLMANN und M. WILLSTÄTTER, Naturwiss. **20** (1932) 952.

[2]) H. ZOCHER und P. LÖW-BEER, erscheint demnächst in der Kolloid-Z.

[3]) GOUY, J. Physique Radium (4) **9** (1910) 457.

keine Rolle spielen. Die Verwendbarkeit dieses Ansatzes hat, im Gegensatz zu den Ansichten von O. STERN[1]), H. MÜLLER[2]) gezeigt.

Um die Berechnung des mittleren Schichtabstandes zu ermöglichen bzw. zu vereinfachen, wird das System der Schillerschichten in der Weise schematisiert, daß man

1. jede Wolframsäureschicht als eine ebene, unendlich dünne, unendlich ausgedehnte, an ihren beiden Oberflächen gleichmäßig elektrisch aufgeladene, für Wasser und Ionen permeable Lamelle mit homogener Massenbelegung auffaßt, also davon absieht, daß diese Schichten aus einzelnen Kriställchen von möglicherweise variablem seitlichen Abstand bestehen,

2. diese Lamellen als nur der Gravitation und elektrostatischen Kräften unterworfen ansieht, also die VAN DER WAALSschen Kräfte vernachlässigt.

Die DK der Elektrolytlösung sei ε, die spezifische Oberflächenladung der Lamellen σ, die Gravitationskraft pro Quadratzentimeter, bereits vermindert um den Auftrieb, S und die Äquivalentkonzentration der Elektrolytlösung fern vom Lamellensystem C. Weiter geben U_k und U_a als Funktionen des Ortes das Verhältnis der Äquivalentkonzentration der Kationen bzw. der Anionen an einer bestimmten Stelle zu C an. ν_k und ν_a sind die Wertigkeiten der Kationen und Anionen. Die Dichte der Raumladung sei ϱ, der Abstand vom Gefäßboden x und die Gesamtzahl der übereinander befindlichen Lamellen f. Mit $\overset{*}{H}_i$ werde die elektrische Feldstärke bezeichnet, die auf die i-te Lamelle (von unten gezählt) wirkt, mit $H_i{\uparrow}$ und $H_i{\downarrow}$ die Feldstärken unmittelbar über und unmittelbar unter der i-ten Lamelle und mit $H_i(x)$ die Feldstärke oberhalb der i-ten Lamelle als Funktion des Ortes.

Die Gleichsetzung von Schwerkraft und elektrischer Kraft ergibt:

$$S = 2\sigma \cdot \overset{*}{H}_i, \qquad \overset{*}{H}_i = S/2\sigma, \tag{1}$$

woraus folgt:

$$H_i{\uparrow} = \frac{S}{2\sigma} + \frac{4\pi}{\varepsilon}\sigma, \quad H_i{\downarrow} = \frac{S}{2\sigma} - \frac{4\pi}{\varepsilon}\sigma. \tag{2}$$

Da nach (1) die Feldstärke bei allen Lamellen dieselbe sein muß, muß sich im Inneren jeder Elektrolytschicht gerade die Ladung

$$q_i = -2\sigma \tag{3}$$

[1]) O. STERN, Z. Elektrochem. **30** (1924) 508. [2]) H. MÜLLER, Kolloid-Beih. **26** (1928) 257.

befinden, mit Ausnahme der untersten Elektrolytschicht und der Lösung oberhalb der obersten Lamelle, deren Unter- bzw. Überschuß eben das Feld erzeugt.

Zur Berechnung des Lamellenabstandes gehen wir analog GOUY auf die Verteilung der Ionen in der Flüssigkeit ein. Nach der POISSONschen Gleichung ist

$$dH_i = \frac{4\pi}{\varepsilon}\varrho\, dx = \frac{4\pi}{\varepsilon} CF(U_k - U_a)dx. \tag{4}$$

(F = FARADAYsche Zahl). Andererseits ist nach der NERNSTschen Gleichung das Potential

$$E_i = -\frac{RT}{\nu_k F}\ln U_k = \frac{RT}{\nu_a F}\ln U_a, \tag{5}$$

also

$$H_i = -\frac{dE_i}{dx} = \frac{1}{FU_k}\frac{RT}{\nu_k}\frac{dU_k}{dx} = -\frac{1}{FU_a}\frac{RT}{\nu_a}\frac{dU_a}{dx}. \tag{6}$$

Aus (5) folgt:

$$U_k^{1/\nu_k} = U_a^{-1/\nu_a}. \tag{7}$$

Setzt man aus (6) die Werte für $FU_k dx$ und $FU_a dx$ in (4) ein, so erhält man die Differentialgleichung:

$$H_i dH_i = \frac{4\pi}{\varepsilon} CRT\left(\frac{dU_k}{\nu_k} + \frac{dU_a}{\nu_a}\right), \tag{8}$$

die sich unmittelbar integrieren läßt:

$$H_i^2 = \frac{8\pi}{\varepsilon} CRT\left(\frac{U_k}{\nu_k} + \frac{U_a}{\nu_a}\right) + c_i = \frac{8\pi}{\varepsilon}(p_k + p_a) + c_i = \frac{8\pi}{\varepsilon} p + c_i, \tag{9}$$

(p_k bzw. p_a osmotischer Druck der Kationen bzw. Anionen, p deren Summe, c_i Integrationskonstante). Die c_i lassen sich alle durch ein Rekursionsverfahren unter Benutzung der Beziehungen (2) bestimmen. Da sich wegen der Permeabilität p_k und p_a nur stetig ändern können, so ist offenbar:

$$H_i\uparrow^2 - c_i = H_i\downarrow^2 - c_{i-1}, \tag{10}$$

also

$$c_{i-1} - c_i = H_i\downarrow^2 - H_i\uparrow^2 = -\frac{8\pi}{\varepsilon} S. \tag{11}$$

c_f läßt sich aber bestimmen, wenn man (9) auf die Lösung fern von den Lamellen anwendet, wo $H_f = 0$ und $U_k = U_a = 1$ ist, d. h. der osmotische Druck $p_0 = CRT(1/\nu_k + 1/\nu_a)$ ist. Also ist

$$c_f = -(8\pi/\varepsilon)\cdot p_0 \tag{12}$$

und

$$c_i = -(8\pi/\varepsilon)\cdot[p_0 + (f-i)S]. \tag{13}$$

Dann nimmt (9) die Form an:

$$H_i^2 = \frac{8\pi}{\varepsilon}\left\{CRT\left[\left(\frac{U_k}{\nu_k} + \frac{U_a}{\nu_a}\right) - \left(\frac{1}{\nu_k} + \frac{1}{\nu_a}\right)\right] - (f-i)S\right\} \tag{14}$$

oder auch

$$p = p_0 + (f-i)S + \varepsilon H_i^2/8\pi, \tag{15}$$

d. h. der osmotische Druck an einer beliebigen Stelle ist gleich dem osmotischen Druck fern vom System plus der Belastung durch die überliegenden Schichten plus der elektrischen Energiedichte.

Zur zweiten Integration wird der gefundene Ausdruck (14) für H_i in Gleichung (6) eingesetzt:

$$dx = \frac{RT}{\nu_k F U_k} \cdot \frac{dU_k}{\sqrt{\frac{8\pi}{\varepsilon} \cdot \left[CRT \left(\frac{U_k - 1}{\nu_k} + \frac{U_a - 1}{\nu_a} \right) - (f - i) S \right]}}. \tag{16}$$

Vermittels (7) läßt sich U_k durch U_a ausdrücken. Es ist, wenn man ν_a/ν_k mit n bezeichnet,

$$dx = \sqrt{\frac{RT\varepsilon}{8\pi \nu_k C F^2}} \cdot \frac{dU_k}{U_k \sqrt{U_k + (1/n) U_k^{-n} - 1 - 1/n - (f - i) S \nu_k / RTC}}. \tag{17}$$

Damit ist die Integration der Differentialgleichung grundsätzlich erledigt. Die Grenzen, zwischen denen (17) zu integrieren ist, sind durch (2) zusammen mit (14) gegeben. Dabei ist die Integration nicht einfach zwischen den hierdurch gegebenen Grenzen $U_k\uparrow$ und $U_k\downarrow$ auszuführen, da U_k keine monotone Funktion von x ist. Nach (6) hat nämlich dU_k/dx das gleiche Vorzeichen wie H_i, und nach (2) wechselt H_i das Vorzeichen innerhalb eines Intervalles, da der Überschuß der Ionen oberhalb der obersten Lamelle wegen der Voraussetzung relativ großer Abstände für die Anwendbarkeit der Gouyschen Theorie nur ein kleiner Bruchteil von σ, $\overset{*}{H}_i$ also viel kleiner als $(4\pi/\varepsilon)\sigma$ ist. Das Extremum von U_k ist durch das Verschwinden von H_i bzw. der Wurzel im Nenner von (17) gekennzeichnet. Das Integral ist also von einer Grenze bis zum Extremum und dann, mit entgegengesetztem Vorzeichen, vom Extremum bis zur anderen Grenze zu erstrecken.

Wir haben die Integration für den besonders einfachen Fall $n = 1$ durchgeführt. (17) bekommt dann die Form

$$\left.\begin{aligned} dx &= \sqrt{\frac{RT\varepsilon}{8\pi F^2 \nu C}} \cdot \frac{dU_k}{U_k \sqrt{U_k + 1/U_k - [2 + (f - i)\nu S/RTC]}} \\ &= \sqrt{\frac{RT\varepsilon}{8\pi F^2 \nu C}} \cdot \frac{dU_k}{U_k \sqrt{U_k + 1/U_k - D_i}}, \\ D_i &= 2 + (f - i)\nu S/RTC. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Durch die Substitution

$$U_k = k_i t_i^2; \quad k_i = U_m = \frac{D_i}{2} - \sqrt{\frac{D_i^2}{4} - 1} \tag{19}$$

bekommt (18) die Form:

$$dx = \sqrt{\frac{RT\varepsilon k_i}{2\pi F^2 \nu C}} \cdot \frac{dt}{\sqrt{(1-t^2)(1-k_i^2 t^2)}}. \tag{20}$$

Damit haben wir die Normalform der elliptischen Integrale erster Gattung vor uns, die in den JAHNKE-EMDEschen Tafeln[1]) tabelliert sind. Wir haben noch die Grenzen für diesen speziellen Fall zu berechnen. Die Extremumsgrenze ist durch das Verschwinden der Wurzel charakterisiert, d. h. $t=1$. Die unteren Grenzen gewinnen wir durch (2) und (14), wobei einige Vernachlässigungen eingeführt werden sollen. Die Zulässigkeit derselben läßt sich einerseits aus den Zahlenangaben für die zum Vergleich herangezogenen Wolframsäure-Schillerschichten auf S. 309 leicht überprüfen, andererseits sind sie deshalb zu vertreten, weil der Integrand an der unteren Grenze den geringsten Beitrag liefert. Es soll nämlich der Überschuß an Ionen in der Flüssigkeit über der obersten Schicht (siehe oben) klein sein im Vergleich zu der Oberflächenladung σ, so daß $\overset{*}{H}_i$ gegenüber $(4\pi/\varepsilon)\sigma$ vernachlässigt werden kann, also $H_i{\uparrow} = -H_i{\downarrow} = (4\pi/\varepsilon)\sigma$ wird. Ferner soll die Belastung durch die überliegenden Lamellen $(f-i)S$ klein sein gegenüber dem osmotischen Druck der Außenlösung $2RTC1/\nu$, so daß $D_i \approx 2$, $k_i \approx 1$ gesetzt werden kann. Schließlich sei zunächst angenommen, daß das Potential unmittelbar an den Lamellen von der Größenordnung höherer ξ-Potentiale, also $U_k{\uparrow}$ wesentlich kleiner als 1 ist und gegenüber $1/U_k{\uparrow} - 2$ vernachlässigt werden kann. So ergeben sich die beiden unteren Grenzen aus (9) und (2) zu

$$t_i \approx \sqrt{\frac{CRT\varepsilon}{2\pi\nu\sigma^2 + 2CRT\varepsilon}}. \tag{21}$$

Der Abstand P_i zweier Lamellen ist uns dann gegeben durch

$$P_i = \sqrt{\frac{2\varepsilon RTk_i}{\pi\nu F^2 C}} \int_{t_i}^{1} \frac{dt}{\sqrt{(1-t^2)(1-k_i^2 t^2)}} = \sqrt{\frac{2\varepsilon RTk_i}{\pi\nu F^2 C}} [K(k_i) - F(k_i, t_i)]. \tag{22}$$

Für unseren Fall $k_i \approx 1$ ist für das „vollständige", d. h. von 0 bis 1 erstreckte elliptische Integral K eine gute Näherung[2]):

$$\int_0^1 \frac{dt}{\sqrt{(1-t^2)(1-k_i^2 t^2)}} \approx \ln \frac{4}{\sqrt{1-k_i^2}}. \tag{23}$$

---

[1]) JAHNKE-EMDE, Funktionentafeln. 2. Aufl. Leipzig und Berlin 1933. S. 124ff. [2]) Vgl.: JAHNKE-EMDE, S. 145.

$F(k_i, t_i)$ kann man für kleine t_i (bis zu höchstens 0·5) durch t_i ersetzen und erhält dann:

$$P_i \approx \sqrt{\frac{2\varepsilon RT k_i}{\pi \nu F^2 C}} \left\{ \ln \frac{4}{\sqrt{1-k_i^2}} - t_i \right\}. \tag{24}$$

Berechnet man t_i nach (21) und k_i aus (18) und (19) unter Verwendung der Näherung $1-k_i^2 \approx 2\sqrt{k_i} + (1/k_i) - 2 = 2\sqrt{(f-i)S\nu/RTC}$, die für $k_i \approx 1$ sehr gut gilt, so resultiert

$$P_i \approx \sqrt{\frac{2\varepsilon RT}{\pi \nu F^2 C}} \left\{ \frac{1}{4} \ln \frac{64 RTC}{(f-i)S\nu} - \sqrt{\frac{\varepsilon RTC}{2\pi\nu\sigma^2 + 2\varepsilon RTC}} \right\}. \tag{25}$$

t_i-Werten unter 0·5 entsprechen nach (21) σ-Werte über 300. Für geringere σ-Werte geht (25) über in

$$P_i \approx \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{8\pi \nu F^2 C}} \ln \frac{8\pi\sigma^2}{(f-i)S}. \tag{26}$$

Diese Beziehung erhält man aus (18), wenn man die Annäherung einführt: $U_k + (1/U_k) - 2 = \ln^2 U_k$. Da $dU_k/U_k = d \ln U_k$ ist, geht (18) über in

$$dx = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{8\pi \nu F^2 C}} \frac{d \ln U_k}{\sqrt{\ln^2 U_k - \ln^2 U_m}}; \quad \ln^2 U_m = \frac{(f-i)S\nu}{RTC}. \tag{18a}$$

Durch Integration ergibt sich

$$P_i = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2\pi \nu F^2 C}} \ln \frac{\ln U\uparrow + \sqrt{\ln^2 U\uparrow - \ln^2 U_m}}{\ln U_m}. \tag{24a}$$

Setzt man für $\ln U\uparrow$ nach (2) und (14) seinen Wert ein und vernachlässigt unter der Wurzel $\ln^2 U_m$ gegenüber $\ln^2 U\uparrow$, so erhält man die Gleichung (26). Gleichung (24a) resultiert auch aus der von DEBYE und HÜCKEL in ihrer bekannten Theorie verwendeten Formulierung $E = A \cdot e^{-Kx} + A' \cdot e^{Kx}$, welche sich aus der POISSONschen Gleichung (4) unmittelbar ergibt, wenn man $U - (1/U) = 2 \ln U$ setzt. Bei DEBYE und HÜCKEL ergibt sich A' aus der Grenzbedingung $E_{(x=\infty)} = 0$ zu null. In unserem Falle sind A und A' durch die Grenzbedingung $E_{(x=0)} = E\uparrow$, $E_{(x=P/2)} = E_m$ und die Beziehung $H_{(x=P/2)} = 0$ zu berechnen. So ergibt sich

$$P_i = \frac{2}{K} \ln \frac{E\uparrow + \sqrt{E\uparrow^2 - E_m^2}}{E_m},$$

welche mit (24a) identisch ist.

Wir haben sowohl mit (25) als auch mit (26) die Berechnung von P_i durchgeführt, in dem nunmehr folgenden Vergleich mit dem Experiment aber nur die Ergebnisse nach (25) in den Tabellen angeführt, weil es sich notwendig zeigt (siehe weiter unten), σ-Werte von der

Größenordnung 10^3 anzunehmen, die im Gültigkeitsbereich von (25) liegen[1]). Dabei ist im Nenner der letzten Gleichung von (25) auch $2\varepsilon RTC$ gegen $2\pi\nu\sigma^2$ zu vernachlässigen.

Vergleich der Berechnungen mit den Beobachtungen an Wolframsäure-Schillerschichten.

Man muß sich bei diesem Vergleich vor Augen halten, daß die Schillerschichten der Wolframsäure den Voraussetzungen der Theorie nicht voll entsprechen. Es handelt sich, wie schon betont, nicht um unendlich ausgedehnte Lamellen, sondern um Kriställchen von durchschnittlich 4 μ Länge, 1 μ Breite und 0·01 μ Dicke. Diese sind zwar seitlich sehr eng gelagert, doch so, daß sie noch lebhafte Brownsche Bewegung ausführen können. Sie dürfen wohl in erster Näherung als im Vergleich zum Schichtabstand sehr große einheitliche Lamellen aufgefaßt werden, deren Dicke klein dagegen ist.

Die Beobachtungen wurden stets in der Weise ausgeführt, daß die auf dem Boden des Gefäßes liegenden Schillerschichten von unten her betrachtet wurden. Die angegebenen Farben wurden bei senkrechtem Einfall des Lichtes beobachtet. Für die Farbe des nahezu monochromatischen Reflexes ist eine relativ kleine Anzahl von Schichten maßgebend.

Die charakteristischen Daten des Systems für den nun folgenden Vergleich sind aus der erwähnten, noch nicht veröffentlichten Untersuchung von H. Zocher und P. Löw-Beer entnommen. Für alle Konstanten sind ihre Werte in absoluten Einheiten (CGS-System) bzw. in elektrostatischen Einheiten einzusetzen.

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 81 \\ R &= 8{\cdot}3 \cdot 10^7 \\ T &= 290^\circ \\ F &= 2{\cdot}9 \cdot 10^{14}. \end{aligned}$$

Des weiteren setzen wir: $\nu = 1$, da wir nur Versuche mit 1-1-wertigen Elektrolyten heranziehen, $S = 6 \cdot 10^{-3}$ Dyn/cm², da die Dicke der Lamellen $1{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$ cm und die Dichte gleich 5 ist, $f - i$, d. i. die Zahl der oberhalb der beobachteten Stelle liegenden Lamellen, einmal $= 100$ und einmal $= 1000$, Werte, zwischen denen diese Zahl bei den

[1]) Für weitgehende Unterstützung bei der Feststellung der Gültigkeitsbereiche der verschiedenen Näherungen und der Berechnungen nach (26) sind wir Herrn Dr. G. Ungar zu bestem Danke verpflichtet.

untersuchten Taktosolen lag. $\sigma = 10^3$, ein Wert, der größenordnungsmäßig normal sein dürfte. Er entspricht einem $U\uparrow = 0{\cdot}03$, d. h. einem Potential von 88 mV. Dies ist zwar ein ziemlich hoher Wert für das ξ-Potential, doch ist zu bedenken, daß das Potential an der Oberfläche selbst wohl höher als das ξ-Potential anzunehmen ist. Um die beobachteten P-Werte zu erhalten, müßte man für σ unter 1000 $(f-i)$-Werte unter 100 annehmen, was dem Experiment nicht entspricht. Wegen des hohen σ-Wertes muß zur Berechnung von P (25) verwendet werden.

1. Abhängigkeit des Lamellenabstandes vom Elektrolytgehalt.

Tabelle 1 und Fig. 1 stellen Rechnung und Versuch einander gegenüber.

Tabelle 1.

C	$f-i$	P ber. cm · 10^{-5}	Farbe ber.	P experimentell in cm · 10^{-5}						Mittel	Farbe experimentel
				NaCl	*NaO₃*	*KCl*	*KNO₃*	*KOH*	*HCl*		
$1 \cdot 10^{-3}$	100	9·6	rot IV								
	1000	7·4	rot III								
$1{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	100	8·1	rot III	Standardsole						5·4	rot II/ grün III
	1000	6·3	grün III								
$4 \cdot 10^{-3}$	100	5·4	rot II	4·5	4·8	4·4	4·6	4·3	4·3	4·5	orange II
	1000	4·3	grün II								
$6 \cdot 10^{-3}$	100	4·5	gelb II	4·2	4·4	4·1	4·2	4·1	4·1	4·2	gelbgrün II
	1000	3·6	blau II								
$9 \cdot 10^{-3}$	100	3·8	blau II	3·8	4·0	3·8	3·7	3·8	3·8	3·8	blaugrün II
	1000	3·0	violett II								
$16 \cdot 10^{-3}$	100	2·9	violett II	3·2	3·4	3·3	3·2	3·3	3·2	3·3	violblau II
	1000	2·3	rot I								
$25 \cdot 10^{-3}$	100	2·4	rot I	2·7	3·0	2·7	2·7	2·8	(2·4)	2·8	purpur I/II
	1000	1·9	blaugrün I								
$36 \cdot 10^{-3}$	100	2·0	grün I	2·3	2·6	2·3	2·4	2·3	—	2·4	rot I
	1000	1·6	blau I								
$49 \cdot 10^{-3}$	100	1·7	blau I	2·2	2·3	2·3	2·2	2·2	—	2·2	gelb I
	1000	1·4	violett I								
$64 \cdot 10^{-3}$	100	1·5	violett I	2·1	2·2	2·2	2·2	2·1	—	$2{\cdot}1_5$	gelbgrün I
	1000	1·2	—								

Anmerkung: Die zu jedem Elektrolyten angegebenen Werte stellen selbst Mittelwerte aus je zwei bis sechs Versuchsreihen dar. — *HCl*-Zusatz bewirkt schon in geringer Konzentration Koagulation.

Die niedrigste Elektrolytkonzentration C (Äquivalente/cm³), die sich experimentell realisieren läßt, ist durch die Löslichkeit der $H_2WO_4 \cdot H_2O$-Kristalle und durch den Elektrolytgehalt des „Leitfähigkeitswassers" gegeben. Er beträgt $C_0 = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$. Wir nennen diese reinsten Sole „Standardsole". Ob die darin enthaltenen Ionen einwertig sind, ist naturgemäß nicht sicher.

Wie man sieht, stimmt der wirkliche Lamellenabstand mit dem berechneten sehr gut überein, sowohl was seine Größe wie auch in

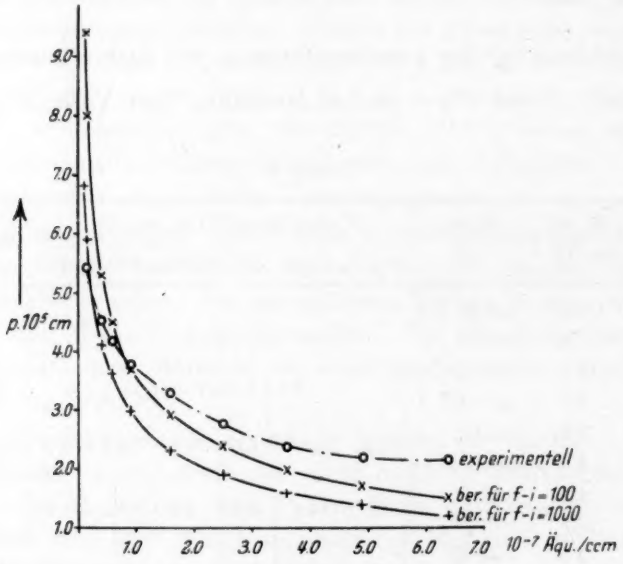


Fig. 1.

erster Näherung, was die Form der Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration anlangt.

Die verschiedenen 1-1-wertigen Elektrolyte verändern den Lamellenabstand in gleichem Maße, was durchaus der Theorie entspricht. Die aus der Tabelle ersichtlichen Unterschiede in den Versuchen zeigen in keiner Richtung regelmäßige Abweichungen und sind auf die unvermeidlichen individuellen Unterschiede zwischen den einzelnen Versuchssolen zurückzuführen.

In der erwähnten experimentellen Untersuchung haben wir auch zahlreiche Versuche mit 1-2- und 2-1-wertigen Elektrolyten durchgeführt. Unsere Formel ist für diese Versuche nicht anwendbar, und

die Verallgemeinerung für $n \neq 1$ ist ziemlich umständlich. Das wichtigste Ergebnis der Experimente war, daß alle Elektrolyte in erster Näherung bei gleicher Äquivalentkonzentration der Kationen die gleiche Wirkung auf den Lamellenabstand haben. Der Eintritt der Koagulation hängt allerdings sehr stark von der Wertigkeit und Natur des Kations ab.

Der Unterschied zwischen den berechneten und beobachteten Abständen besteht darin, daß die theoretische Kurve steiler verläuft. Vor allem sind die Abstände bei hohen Elektrolytkonzentrationen nach der Berechnung kleiner als nach den Beobachtungen. Nach der angewendeten Formel sollte der Lamellenabstand mit steigender Elektrolytkonzentration immer weiter fallen, während er im Experiment von $0{\cdot}17\,\mu$ ab (Blau I) sich nicht weiter vermindert. Diesen Abstand beobachtet man noch bei Konzentrationen von 4 bis $7 \cdot 10^{-6}$ Äqu./cm³. Nur dadurch, daß man in elektrolytreichen Solen das Schichtsystem zum Verfließen bringt, kann man oft auch die Farbe Violett I ($P \approx 0{\cdot}15\,\mu$) beobachten. Vielleicht hängt dies damit zusammen, daß die Länge der Blättchen $4\,\mu$ und ihre Breite $1\,\mu$ beträgt, der Lamellenabstand aber nur etwa $0{\cdot}2\,\mu$. Bereits eine geringe Schrägstellung einzelner Blättchen muß eine Annäherung bis zum Gleichgewichtsabstand verhindern. Es ist vorstellbar, daß leichtes Bewegen solche „Versteifungen" beheben kann. Die beobachteten Zustände würden also nicht dem Gleichgewicht entsprechen.

Wenigstens bei den engschichtigen Systemen scheint es wahrscheinlich, daß bereits jene Kräfte an Bedeutung gewinnen, die schließlich die Koagulation herbeiführen (VAN DER WAALSsche Kräfte). In unserem Ansatz haben wir von solchen Kräften abgesehen. Sie müßten eine weitere Verringerung des Abstandes bewirken, sie können also nicht der Grund für die genannte Diskrepanz sein.

Bei den kleinsten Konzentrationen liegt die Abweichung in umgekehrter Richtung, doch ist dort unsicher, ob die wirksamen Ionen einwertig sind.

2. Abhängigkeit des Lamellenabstandes von der Zahl übereinander liegender Lamellen.

Nach der Theorie muß die Schichtung im unteren Teil des Taktosoles bedeutend enger sein als im oberen (vgl. Tabelle und Abbildung für $f = 100$ und $f = 1000$). Tatsächlich beobachtet man z. B. an einem Taktosol, das auf einer Konkavlinse liegt, von unten

konzentrische farbige Ringe: das Zentrum der Bodenschicht, die von der größten Zahl Lamellen überlagert ist, zeigt die Farbe niedrigster Ordnung. Versuche über den Gang des Abstandes mit der Zahl übereinander liegender Lamellen haben wir nur an Standardsolen ($C = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$) durchgeführt. Eine kurze Zusammenfassung enthält die folgende Tabelle 2.

Tabelle 2.

Nr.	Farbe und P beob. in μ		Zahl der oberhalb lagernden Lamellen	P ber. in μ
1	grün III	0·62	80	0·83
	blau III	0·55	300	0·73
	violett III	0·50	600	0·67
	orange II	0·45	800	0·65
2	grün III	0·62	80	0·83
	blau III	0·52	300	0·73
	violett-rot II	0·48	660	0·66
3	grün III	0·60	50	0·87
	blau III	0·53	200	0·76
	violett III	0·49	430	0·70
	orange II	0·45	700	0·66

Deutlich ist, daß bei den drei — durch kleine individuelle Unterschiede voneinander abweichenden — Standardsolen die Lamellenabstände mit zunehmender Anzahl übereinander liegender Schichten kleiner werden. Es sei davon abgesehen, daß in diesem Konzentrationsbereich die berechneten Abstände sämtlich größer sind als die beobachteten, und es seien nur beispielsweise einige Differenzen zwischen den Abständen bei verschiedener Lamellenzahl betrachtet.

Differenz zwischen Lamellenzahl.

80 und 300	300 und 800	80 und 800
Beobachtet 0·07 bzw. 0·10 μ	0·10 μ	0·17 μ
Berechnet 0·10 μ	0·08 μ	0·18 μ

Diese Übereinstimmung ist befriedigend.

Die in Tabelle 1 wiedergegebenen Beobachtungen geben die mittleren Lamellenabstände von Systemen wieder, von denen wir nur wissen, daß ihre Lamellenzahl zwischen 100 und 1000 lag. Auch hier zeigt sich eine Abweichung der Beobachtung von der Berechnung

im Gebiete höherer Elektrolytkonzentrationen: von etwa $C = 5 \cdot 10^{-7}$ ab ist eine Abhängigkeit des Abstandes von der Lamellenzahl nicht mehr feststellbar; die Taktosole erscheinen auch auf dem Grund einer Konkavlinse lagernd einfarbig. Ob bei einer weiteren Erhöhung der Lamellenzahl, etwa auf 10000, doch eine Farbänderung auftritt, wurde nicht geprüft.

3. Lamellenabstand und Dielektrizitätskonstante.

Über die Abhängigkeit des Abstandes von den DK der Lösung liegen nur wenige Beobachtungen vor. Es gelingt Wolframsäure-Taktosole in 96%igem Alkohol ($\varepsilon \approx 27$) zu erzeugen. Die Beobachtungen für diesen Fall enthält Tabelle 3, dargestellt in Fig. 2.

Tabelle 3.

NaCl-Konzentration	p in Wasser exp.	p in Alkohol ber.	p in Alkohol exp.
—	0·58 μ	0·33 μ	0·34 μ
$5{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$	0·40 μ	0·23 μ	0·28 μ
$12{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$	0·32 μ	0·18 μ	0·22 μ

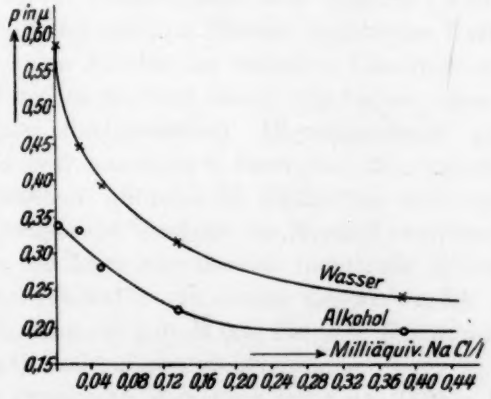


Fig. 2.

Setzt man in Formel (25) an Stelle des ε von Wasser das des Alkohols ein, so ergibt sich bei Vernachlässigung des zweiten Gliedes, daß der Lamellenabstand in Alkohol das 0·58fache desjenigen in Wasser ist. Die Werte in Tabelle 3 wurden durch Multiplikation der Abstände in Wasser mit 0·58 erhalten.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung bei den Standardsolen recht gut. Bei den höheren Elektrolytkonzentrationen zeigt sich wieder eine Abweichung derart, daß die Abstände nicht so klein sind, wie sie nach der Rechnung sein sollten. Die elektrolytärmsten Lösungen dürften den Voraussetzungen der Theorie am besten entsprechen, da Alkohol die Dissoziation herabsetzt. Auch kann die Anreicherung der hydratisierten Ionen eine merkliche Veränderung der DK in der Nähe der Lamellen ergeben.

Qualitativ wurde ein Absinken des Lamellenabstandes bei Glycerinzusatz beobachtet (ε etwa 40). Der einzige Zusatz, der den Lamellenabstand praktisch unverändert ließ, war Harnstoff, welcher das ε des Wassers tatsächlich fast unverändert läßt.

Über das Zusammenwirken mehrerer Chromophore in der Isochinolinreihe.

Von

M. Gerendás, Eva Varga und G. v. Fodor.

(Aus dem Allg. und Anorg.-Chemischen Institut und aus dem Organ. und Pharmazeut.-Chem. Institut der Kgl. Ungar. Franz-Joseph-Universität Szeged.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 11. 37.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung einer konstitutionellen Frage wurden die Absorptionsspektren verschiedener Aryl-acylamino-propanole und 3-Methyl-isochinoline im ultravioletten Lichte aufgenommen[1]).

An einigen dieser Verbindungen konnte das Gesetz von Henri bezüglich der Additivität mehrerer Chromophore im selben Molekül geprüft werden. An den verhältnismäßig kompliziert gebauten Chromophoren konnte je nach dem Verbindungstyp die Gültigkeit des genannten Gesetzes, oder gewisse Abweichungen festgestellt werden. Schließlich werden die Erfahrungen bezüglich der Lichtabsorption von Isochinolinabkömmlingen zusammengefaßt.

Wenn in einem Molekül zwei oder mehrere Chromophore vorhanden sind, so kann die dem Molekül zugehörige Extinktionskurve sich additiv aus den Banden der einzelnen Chromophore zusammensetzen, falls diese im Molekül durch mindestens eine nicht absorbierende Gruppe (hauptsächlich Alkylengruppen) getrennt sind. Liegen die Gruppen benachbart, dann sind die zugehörigen Banden nach Rot verschoben, während die Extinktion nicht wesentlich verändert wird. Liegen die Gruppen im Molekül entfernt voneinander, so ändert sich die Lage der Banden nicht, die Extinktion nimmt aber zu (Henris Gesetz)[2]). An diesem Gesetz wurden von Hillmer und Paersch[3]), Ramart-Lucas und Hoch[4]), Fromherz, Aumüller und Strother[5]) Änderungen vorgenommen.

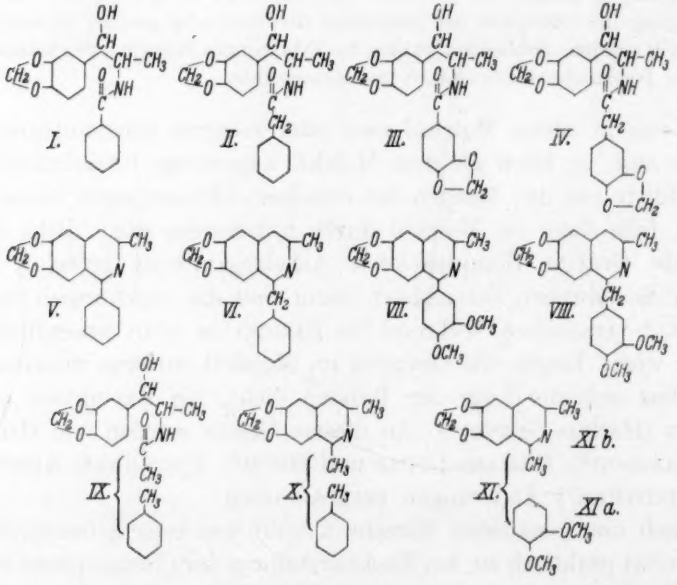
Nach den genannten Forschern trifft das Gesetz bezüglich der Additivität praktisch zu, bei Nachbarstellung der Chromophore erfolgt aber eine Rotverschiebung und eine Extinktionserhöhung. D. h. die

[1]) M. Gerendás und E. Varga, J. prakt. Chem. **149** (1937) 173. E. Varga, J. prakt. Chem. (im Druck). [2]) V. Henri, Etudes de Photochim. Paris 1919. [3]) A. Hillmer und E. Paersch, Z. physik. Chem. (A) **161** (1932) 46. [4]) Ramart-Lucas und J. Hoch, Ann. Chim. (10) **17** (1932) 207. [5]) H. Fromherz, W. Aumüller und C. Strother, Z. Elektrochem. **42** (1936) 680.

Erhöhung hat den entgegengesetzten Sinn wie nach HENRI. Es schien uns interessant, das Gesetz von HENRI bei solchen Acylaminen bzw. Isochinolinabkömmlingen zu untersuchen, die sich um je eine CH_2-Gruppe unterscheiden. Wir haben zuerst den qualitativen Einfluß einer zwischen den Chromophoren eingeschalteten CH_2-Gruppe beobachtet.

Um auch quantitative Daten in bezug auf die Additivität zu erhalten, wurden einerseits die Mischlösungen der die einzelnen Chromophore enthaltenden Verbindungen spektrographisch untersucht und die Extinktionskurven derselben aus den Kurven der einzelnen Komponenten berechnet. Andererseits wurden sie mit den entsprechenden, beide Chromophore im selben Molekül enthaltenden Verbindungen verglichen. Dabei wurde die Entfernung der Chromophore variiert.

Dementsprechend wurden die folgenden Verbindungen spektrographisch untersucht:



α-Piperonyl-α-oxy-β-N-acetylamino-propan + Toluol (Formel IX) im Vergleich zu ihrer äquimolekularen Mischlösung (Fig. 3, Kurven 1, 2) und zum α-Piperonyl-α-oxy-β-N-phenylacetylamino-propan (II) bzw. zum α-Piperonyl-α-oxy-β-N-benzoylamino-propan (I) (Fig. 6, Kurven 1, 2, 3).

1,3-Dimethyl-6,7-methylendioxy-isochinolin + Toluol (Formel X) im Vergleich zu ihrer äquimolekularen Mischlösung (Fig. 4, Kurven 1, 2) und zum 1-Benzyl-3-methyl-6,7-methylendioxy-isochinolin (VI) bzw. zum 1-Phenyl-3-methyl-6,7-methylendioxy-isochinolin (V) (Fig. 7, Kurven 1, 2, 3).

1,3-Dimethyl-6,7-methylendioxy-isochinolin + Veratrol (Formel XI) im Vergleich zu ihrer Mischlösung (Fig. 5, Kurven 1, 2) und

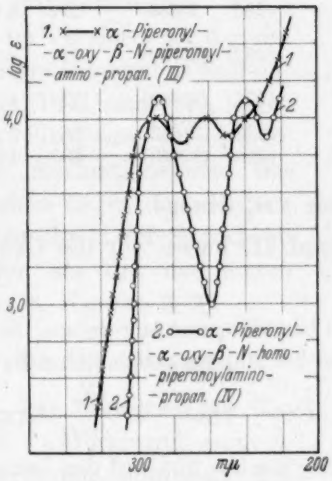


Fig. 1.

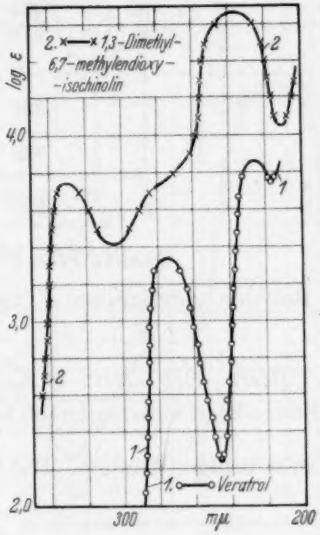


Fig. 2.

zum 1-Homoveratryl-3-methyl-6,7-methylendioxy-isochinolin (VIII) und zum 1-Veratryl-3-methyl-6,7-methylendioxy-isochinolin (VII) (Fig. 8, Kurven 1, 2, 3).

Das Absorptionsspektrum des Veratrols konnten wir in der Literatur nicht finden (Fig. 2, Kurve 1). Das 1,3-Dimethyl-6,7-methylendioxy-isochinolin wurde aus einer früheren Arbeit[1]) entnommen (Fig. 2, Kurve 2). Die von uns aufgenommene Extinktionskurve des Toluols stimmt mit der in der Literatur[2]) angegebenen genau überein. Die Logarithmen der Extinktionswerte an der Stelle der Bandenmaxima sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

[1]) M. Gerendás und E. Varga, loc. cit. [2]) K. L. Wolf und W. Herold, Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 201.

Tabelle 1.

Formel	Figur	Kurve	Maximum I λ	Maximum I log ε	Maximum II λ	Maximum II log ε	Maximum III λ	Maximum III log ε
I	6	3	—	—	288	3·602	232	4·174
II	6	2	—	—	285	3·589	232	3·620
III	1	1	—	—	291	4·021	261	4·021
IV	1	2	—	—	286	4·102	238	4·102
V	7	3	332	3·762	(290)	(3·580)	243	4·248
VI	7	2	328	3·754	(282)	(3·741)	239	4·645
VII	8	3	334	4·038	288	4·055	236	4·785
VIII	8	2	329	3·860	283	3·951	235	4·720
IX	3 6	1, 2 1	—	—	286	3·600	234	3·660
X	4 7	1, 2 1	328	3·645	(282)	(3·730)	234	4·635
XI	5 8	1, 2 1	328	3·690	(271)	(3·880)	234	4·714
XI a	2	1	—	—	275	3·342	226	3·865
XI b	2	2	332	3·740	(284)	(3·680)	235	4·650

Qualitativer Einfluß der CH_2-Gruppe.

Bei den Acylaminen (Typus I und II) haben wir die Gruppe $Ar-CHOH-\overset{\overset{CH_3}{/}}{CH}-NH-CO-$ als ein Chromophor angesehen, da die am Benzolkern substituierten Gruppen bis 200 mμ selbst keine Bande zustande bringen können. Die $-NH-CO-$- bzw. $-C\begin{matrix}\diagup N- \\ \diagdown OH\end{matrix}$-Gruppe der Acylamine übt auf den benachbarten Benzolkern eine gewisse Wirkung aus[1]). Das Homopiperonoylderivat (IV) zeigt dem Piperonoylderivat (III) gegenüber eine merkliche Violettverschiebung des zweiten Maximums und eine Erhöhung der Extinktionen, weiterhin eine wesentliche Vertiefung des Minimums (Fig. 1, Kurven 1, 2) gemäß dem Gesetz von Henri. Das Phenylacetylderivat (II) zeigt dem Benzoylderivat (I) gegenüber eine Violettverschiebung der Banden, eine

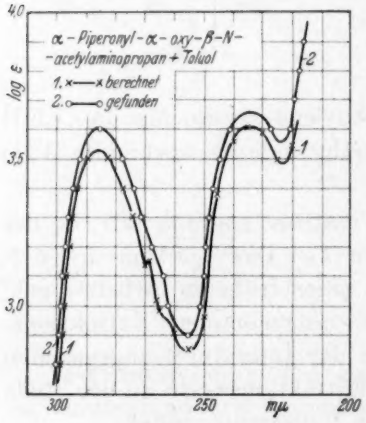


Fig. 3.

[1]) M. Gerendás und E. Varga, loc. cit.

Vertiefung des Minimums und eine Extinktionserniedrigung; d. h. eine Erhöhung der Extinktion erfolgt bei Nachbarstellung der Chromophore entgegen dem HENRIschen Gesetz (Fig. 6, Kurven 2, 3).

Bei Isochinolinabkömmlingen übt die zwischengeschaltete Methylengruppe folgenden Einfluß aus. Die Bande der Extinktionskurve des 1-Phenylderivates (V) ist der des Benzylderivates (VI) gegenüber schwach gegen das Sichtbare verschoben (Fig. 7, Kurven 2, 3). Die Extinktionswerte des zweiten liegen höher als die des ersten, insofern wird das Gesetz von HENRI befolgt. Die Isochinolinbande des 1-Veratrylderivates (VII) ist im Vergleich zu der des 1-Homoveratryl-Abkömmlings (VIII) merklich gegen das Sichtbare verschoben. Die Extinktionswerte des zweiten liegen dem HENRIschen Gesetz widersprechend tiefer als die des ersten (Fig. 8, Kurven 2, 3).

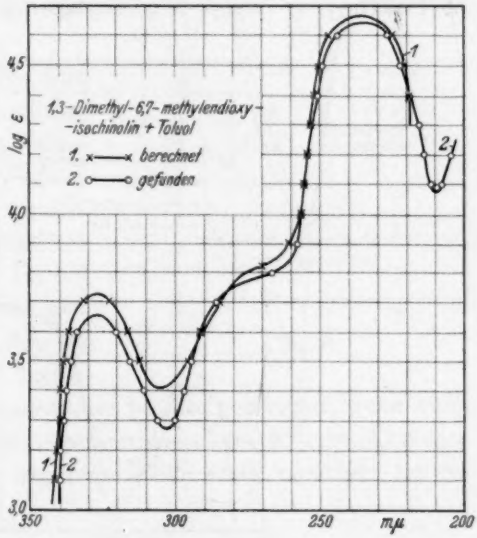


Fig. 4.

Die Mischlösungen.

Die Mischlösungen, Toluol + α-Piperonyl-α-oxy-β-*N*-acetylamino-propan, Toluol + 1,3-Dimethyl-6,7-methylendioxy-isochinolin und Veratrol + 1,3-Dimethyl-6,7-methylendioxy-isochinolin wurden aus den einzelnen Komponenten in genau äquimolarer Konzentration bereitet.

Zuerst wurden die Absorptionsspektren der einzelnen Komponenten aufgenommen und aus den einzelnen Extinktionskurven die des äquimolaren Gemisches berechnet[1]). Dann wurde eine je 50 Molproz. enthaltende Mischlösung derselben zwei Komponenten untersucht und die so gefundene Kurve mit der additiv berechneten verglichen.

[1]) A. HILLMER und E. PAERSCH, loc. cit. Á. v. KISS, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis **6** (1937) 101.

Es stellte sich heraus, daß die berechneten bzw. experimentell erhaltenen Kurven übereinstimmen (Fig. 3, 4, 5 und Tabelle 2), den berechneten gegenüber zeigen die letzteren indessen eine geringe Vertikalverschiebung (Fig. 6, 7, 8 und Tabelle 2). Die Kurve der Mischlösung folgt selbstredend den maßgebenden Kurven des Acetylamino- bzw. des Dimethyl-isochinolinderivates.

Vergleich der Mischlösung mit den entsprechenden Verbindungen.

Die Mischlösung von Toluol + α-Piperonyl-α-oxy-β-*N*-acetylamino-propan (IX) weist dieselbe Extinktionskurve auf wie das α-Piperonyl-α-oxy-β-*N*-phenylacetylamino-propan (II), welches

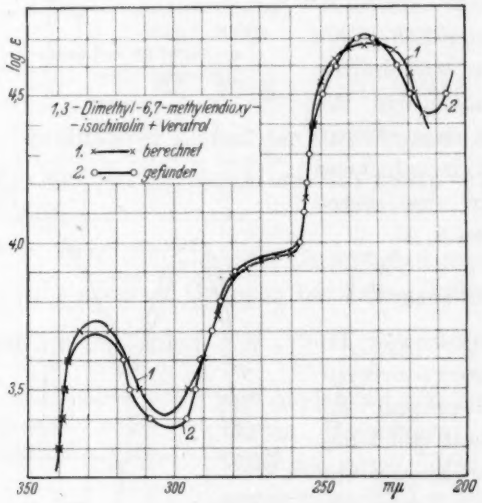


Fig. 5.

beide Chromophore im selben Molekül hat (Fig. 6, Kurven 1, 2). Das Benzoylderivat (I, Fig. 6, Kurve 3) zeigt dagegen eine Erhöhung der Extinktionswerte.

Die Mischlösung Toluol + 1,3-Dimethyl-6,7-methylendioxy-isochinolin (X) liefert, wie zu erwarten war, die Extinktionskurve des 1-Benzyl-3-methyl-6,7-methylendioxy-isochinolins (VI, Fig. 7, Kurven 1, 2). Das Einschalten einer CH_2-Gruppe zwischen dem Isochinolinchromophor und dem Phenylchromophor verursacht also eine Additivität. Die Banden des Phenylderivates (V, Fig. 7, Kurve 3) zeigen im allgemeinen tieferen Verlauf als die des Benzylderivates.

Die Mischlösung Veratrol + 1,3-Dimethyl-6,7-methylendioxy-isochinolin (XI) liefert eine mit dem 1-Homoveratryl-3-methyl-6,7-methylendioxy-isochinolin (VIII) gut übereinstimmende Extinktionskurve (Fig. 8, Kurven 1, 2). Von der nach Rot verschobenen Kurve des Veratrylderivates (VII, Fig. 8, Kurve 3) weicht sie aber stark ab. Die Additivität ist nicht vollständig, der Kurventyp des Homoveratrylabkömmlinges kann aber mit der berechneten und gefundenen Extinktionskurve der Mischlösung gut in Einklang gebracht werden.

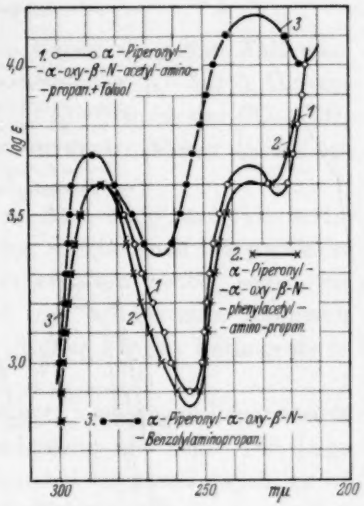


Fig. 6.

Es ist interessant, daß das Eintreten eines aromatischen Restes in das Molekül der Acylamino- bzw. Dimethylisochinolinverbindungen keinen besonders starken Einfluß ausübt, wenn das Eintreten nicht in unmittelbarer Nachbarschaft erfolgt. Im allgemeinen sind die Unterschiede zwischen den additiv berechneten Kurven und den Verbindungen nicht bedeutend, die Additivität der Chromophore ist also genügend, wenn auch nicht vollständig. Die im Molekül vorhandenen komplizierten Chromophore beeinflussen sich aber sogar im Falle einer zwischen sie geschalteten Methylengruppe.

Tabelle 2.

Mischlösung u. Komponenten	$\Delta \log \varepsilon$	Verbindung u. Mischlösung	$\Delta \log \varepsilon$
1. IX und berechnet	0·0853	1. II und IX	0·0576
2. X und berechnet	0·0479	2. VI und X	0·0815
3. XI und berechnet	0·0257	3. VII und XI	0·1053

Methodisches.

Die Aufnahmen wurden mit dem Zeißschen Spektrographen für Chemiker ausgeführt. Bezüglich der Einzelheiten des Meßverfahrens verweisen wir auf frühere Arbeiten[1]). Als Lösungsmittel diente

[1]) Á. v. Kiss und M. Gerendás, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis **4** (1935) 272; **5** (1937) 153.

Äthanol. Wir haben einige Verbindungen auch in Normalbenzin untersucht. Gemäß diesen Aufnahmen konnte festgestellt werden, daß das Äthanol auf die Absorptionsspektren keinen merklichen Einfluß ausübt. So wurde Äthanol, in welchem die Verbindungen

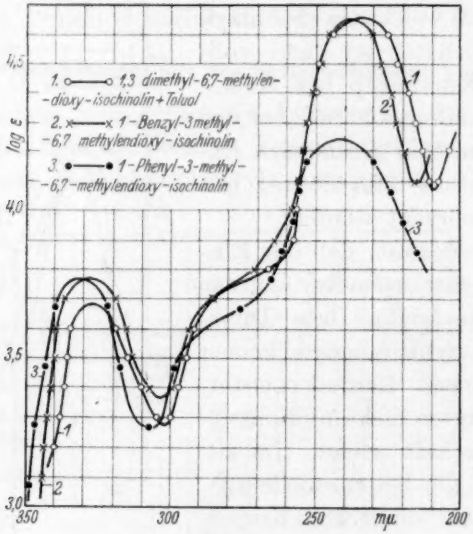


Fig. 7.

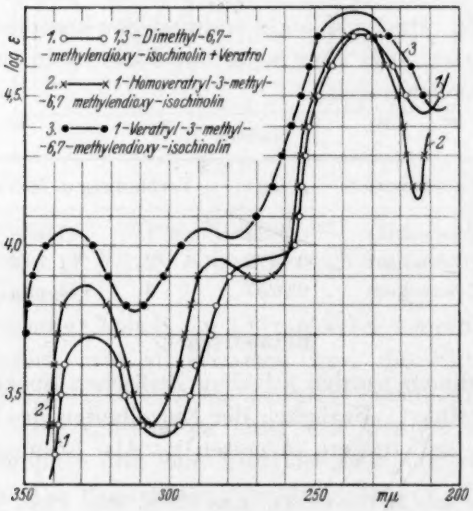


Fig. 8.

besser löslich sind als in Kohlenwasserstoffen, angewandt. Die verwendeten Präparate wurden mehrfach umkristallisiert und durch ihre Schmelzpunkte auf Reinheit geprüft. Toluol und Veratrol waren analysenreine Handelspräparate.

Schlußfolgerungen.

1. α-arylierte-β-acylamino-propanole haben in jedem Fall zwei Absorptionsmaxima, deren Lage und Extinktionswerte durch Alkoxysubstituenten und durch verschiedenartige Entfernung der $CO—NH$-Gruppe und des Arylrestes voneinander in verschiedener Weise beeinflußt werden.

2. Isochinolinabkömmlinge, seien es Aryl oder Benzylderivate, haben noch eine dritte Bande bei 330 mμ, welche auch bei partieller Hydrierung des Isochinolinringsystemes erhalten bleibt, somit für den Isochinolinring charakteristisch ist und sowohl zum Nachweis derselben, wie auch zur Lösung struktureller Fragen herangezogen werden kann[1]).

3. Der Austausch von Methylendioxygruppen gegen benachbarte Methoxyle bringt eine Extinktionserniedrigung mit sich. Die Lage und Extinktionswerte der Banden bleiben bei Isomeren gleich, es ist also gleichgültig, ob die Gruppen in Stelle 3′ bis 4′ oder an Stelle 6, 7 des Isochinolinringes sich befinden.

4. Die äquimolaren Mischlösungen liefern eine aus den Kurven der Komponente additiv zusammengesetzte Extinktionskurve.

5. Werden die zwei benachbarten Chromophore durch eine CH_2-Gruppe bei „Acylaminen“ getrennt, so setzt sich die Kurve des Produktes additiv aus denen der beiden Chromophore zusammen. Das Gesetz von Henri ist also in bezug auf die Additivität gültig.

6. Bei Isochinolinderivaten trifft ebenfalls dieselbe Regelmäßigkeit zu.

7. Das Gesetz von Henri trifft bezüglich der Rotverschiebung zu, ob dagegen bei Nachbarstellung oder in entfernter Lage eine Zunahme der Extinktion zustande kommt, hängt vom Verbindungstyp und von der Natur der einzelnen Chromophore ab.

Bei Abschluß unserer Arbeit möchten wir Herrn Prof. Á. v. Kiss für zahlreiche Anregungen unseren wärmsten Dank aussprechen.

[1]) M. Gerendás und E. Varga, loc. cit.

Bücherschau.

Dhéré, Ch., La Fluorescence en Biochimie. Les Problèmes Biologiques Bd. XXI. Paris: Les presses universitaires de France 1937. 318 S. 52 Fig. im Text. 56 Spektrogramme im Anhang.

Im Hinblick auf die Bedeutung der Fluorescenz für die verschiedensten Gebiete der Naturwissenschaft, vor allem der Chemie, Biochemie, Biologie und Medizin, ist das neuerschienene Buch von Ch. Dhéré besonders zu begrüßen. Eine derartige umfassende Zusammenstellung dieses Gebietes entspricht einem wirklichen Bedürfnis, was allein schon daraus hervorgeht, daß die mit seltener Vollständigkeit bis zur neuesten Zeit berücksichtigten Literaturangaben am Ende jedes einzelnen Abschnittes zusammen nahezu 600 Originalarbeiten umfassen. Von den 14 Abschnitten des Buches wird in den ersten drei Abschnitten die Technik der Aufnahme von Fluorescenzspektren behandelt, Erregung der Fluorescenz (Lichtquellen, Lichtfilter usw.), Beobachtung der Fluorescenz von festen, flüssigen und gelösten Stoffen, sowie spektroskopische und spektrographische Bestimmungen. Diese Abschnitte sind auf Grund der reichen persönlichen Erfahrung des Verfassers in klarer, durch zahlreiche Abbildungen anschaulich gemachter Form dargestellt und bieten hinsichtlich der Anwendung auch dem Physikochemiker und Physiker viel Anregung. Die weiteren Abschnitte behandeln die Fluorescenz und Fluorescenzspektren wichtiger Naturstoffe wie Glucoside, Fette und Lipoide, Proteine, Alkaloide, Chlorophylle, Gallenfarbstoffe und Urobiline, Porphyrine, Vitamine, Hormone, zahlreicher chemischer Stoffe, pathologischer und physiologischer Körperflüssigkeiten, sowie verschiedener Mikroben. Sie zeichnen sich in gleicher Weise durch eine Vollständigkeit und eingehende Bearbeitung aus, wie sie nur durch langjährige Beschäftigung mit diesem Gebiete möglich ist. Die den entsprechenden Abschnitten beigegebenen Tabellen der Bandenmaxima der Fluorescenzspektren der besprochenen Körper und die ausgezeichnete Wiedergabe von 56 Spektrogrammen der wichtigsten Körperklassen im Anhang und Text sind ganz besonders wertvoll und machen das Buch zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel für jeden, der sich mit diesen Fragen beschäftigt. Das Buch, in elegantem, klarem Stil geschrieben, ist daher außerordentlich zu empfehlen. *A. Stern.*

Kränzlein, G. und Lepsius, R., Kunststoff-Wegweiser. Herausgegeben zur Kunststoffausstellung 1937 auf der Achema VIII. Berlin: Verlag Chemie. 140 Seiten, 8°, 1.50 RM.

Dieser eigentlich nur für den Ausstellungsgebrauch gedachte Wegweiser gibt besonders allen denen Auskunft, die auf dem Gebiet der Kunststoffe sich rasch über die wirtschaftlichen Grundlagen, die Ausgangsstoffe, die Herstellerfirmen, die Namen der Stoffe und ihr Anwendungsgebiet sowie die vorhandene Literatur orientieren wollen. Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Produkte erfährt man leider nur sehr wenig. *K. H. Geib.*

Masing, G., Handbuch der Metallphysik. Bd. III, 1. Lieferung: G. Sachs, Spanlose Formung der Metalle. Eigenspannungen in Metallen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937. 228 S., 8 S. Register. Mit 181 Abb. 22.— RM.

Der nun vorliegende erste Teil des dritten Bandes des Masingschen Handbuches enthält zwei aus der Feder von G. Sachs stammende Teile: 1. Spanlose Formung der Metalle und 2. Eigenspannungen in Metallen. Auf beiden Gebieten stellt der Verfasser, dem wir schon mehrere ausgezeichnete Buchveröffentlichungen verdanken, eine anerkannte Autorität dar.

In dem ersten Teil werden vor allem diejenigen technologischen Vorgänge behandelt „über die schon grundlegende und bis zu praktischen Ergebnissen führende Untersuchungen vorliegen". Auf eine etwa 40 Seiten starke, die allgemeinen Grundlagen enthaltende Einleitung folgt mit etwa 30 Seiten ein Kapitel über Pressen und Schmieden (Stauchen, Eindrückvorgänge, Lochen, Strangpressen), ein ebenso langes über Walzen (Blechwalzen und Schrägwalzen) und als letztes ein 50 Seiten starkes Kapitel über Ziehen (Draht- und Stangenziehen, Rohrziehen, Tiefziehen). Den Abschluß bildet eine sehr vollständige, über 500 Arbeiten umfassende Schrifttumssammlung.

Der etwa 40 Seiten starke, den technisch bedeutungsvollen Eigenspannungen in Metallen gewidmete zweite Teil ist in folgende Abschnitte gegliedert: Aufreißen unter Wirkung von Spannungen, Nutzbarmachung von Eigenspannungen, Beseitigung von Eigenspannungen durch Anlassen, Messung der Eigenspannungen, röntgenographischer Nachweis von Spannungen, Reckspannungen und Abkühlungsspannungen. Die Schrifttumszusammenstellung enthält über 150 Arbeiten.

Beide Artikel geben eine ausgezeichnete Übersicht über das behandelte Gebiet. Daß der Verfasser sich auf zahlreiche eigene Forschungsarbeiten beziehen konnte, kommt der Lebendigkeit der Darstellung sehr zugute. Vermerkt sei lediglich, daß vielleicht die röntgenographische Spannungsmessung eine ausführlichere Behandlung verdient hätte.

Nicht enthalten und wohl einem anderen Artikel des Handbuches vorbehalten ist die Ermittlung der in Bauteilen im Betriebe auftretenden Spannungen, eine Aufgabe, die für den Konstrukteur von grundlegender Wichtigkeit ist und zu deren Lösung heute schon eine ganze Reihe geeigneter Mikrodehnungsmesser zur Verfügung steht. *E. Schmid.*

Fricke, R. und **Hüttig, G. F.,** unter Mitwirkung von H. Zocher und Hj. Saechtlin: **Hydroxyde und Oxydhydrate.** Handbuch der allgemeinen Chemie Bd. IX. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937. XX, 641 Seiten mit 115 Abb. und 1 Ausschlagtafel. Brosch. 57.— RM., Hldr. 60.— RM.

Die zünftige Chemie ist der systematischen Bearbeitung der Oxyde und Oxydhydrate lange aus dem Wege gegangen, da dieses Arbeitsgebiet sich dem experimentellen Zugriff allzusehr zu verschließen schien. Die klassischen Methoden der Abtrennung wohlkristallisierter, definierter, stöchiometrischer Verbindungen und ihrer Analyse versagten. Erst die Einführung der physikalisch-chemischen, im besonderen der kolloidchemischen, Betrachtungsweise und die Entwicklung physikalischer Verfahren, im besonderen der Röntgenmethoden, führte allmählich zu einem weiteren Eindringen in diese spröde Materie. Dies wurde darüber hinaus stark vorwärts getrieben durch Bedürfnisse der chemischen Technik und der prä-

parativen Praxis der klassischen Chemie, sowie vor allem durch die Entwicklung der Kolloidchemie.

Immerhin schien die seither gewonnene experimentelle Erfahrung und ihre theoretische Ausdeutung so verwickelt und von den jeweiligen Auffassungen der einzelnen Forscher beeinflußt, daß man vor einigen Jahren in Breslau unternahm, eine gemeinsame Stellungnahme zu den wesentlichen Fragen dieses Gebietes herbeizuführen. Diese „confessio wratislaviana" wurde allerdings durch eine Reihe von Einzelkundgebungen der Bekenner sehr bald wieder recht zerzaust, so daß die erwartete Klärung nicht in dem vorgesehenen Umfange erreicht wurde.

Seither schien es so, als sollte man in diesem Bereich der Chemie zunächst resignieren. Diesem Zustand ist durch das vorliegende Buch ein Ende gesetzt worden. Denn dieses bringt das ungeheuere Erfahrungsmaterial nahezu vollständig und auf das Beste geordnet. Die Autoren sind mit den Fragestellungen durch eigene erfolgreiche Arbeiten aufs Beste vertraut; daher erscheint das Werk wie aus einem Guß. Es ist schwer zu entscheiden, ob die außerordentliche Arbeit, der Zusammenhang und die Fülle des Materials oder die Gründlichkeit und Vorsicht sowie der Erfolg der Auswertung der Erfahrungen mehr zu bewundern ist. Auch der kritische Betrachter, der selbst auf dem Gebiet der Oxyde und Oxydhydrate arbeitet, wird keine störende Lücke feststellen können. Es ist zu erwarten, daß dieses Werk der Erforschung jenes so lange dunklen Bereiches der Chemie in Wissenschaft und Praxis einen neuen Auftrieb geben wird. *Thießen.*

Hermann, G., May, E., Vogel, Th., Die Bedeutung der modernen Physik für die Theorie der Erkenntnis. Leipzig: S. Hirzel 1937. VIII, 210 S. Kart. 6.50 RM.

Die Entwicklung der modernen Physik, insbesondere der Quantenmechanik, hat gezeigt, daß die bisherigen Vorstellungen vom Wesen physikalischer Erkenntnis einer gewissen Revision bedürfen. Versuche hierzu von philosophischer Seite sind verschiedentlich unternommen worden, ohne daß man, wie es ja im Wesen philosophischer Probleme zu liegen scheint, von einer endgültigen Lösung sprechen könnte. Auch die in dieser Schrift zusammengefaßten Abhandlungen dreier Autoren sind unter diesem Gesichtspunkt zu betrachten; es darf wohl keine als die allein maßgebende betrachtet werden, aber der Leser wird doch den Eindruck gewinnen, daß hier aus verschiedenen, gleichberechtigten Geisteshaltungen heraus der ehrliche Versuch gemacht worden ist, sich mit den Forderungen der modernen Physik auseinanderzusetzen. Der Physiker wird, insbesondere in dem Beitrag von G. Hermann, vieles finden, was seiner eignen Einstellung entspricht. Auch dem Nichtphysiker, der sich mit diesen Problemen auseinandersetzen will, kann das Studium der drei Abhandlungen empfohlen werden. *Förster.*

Debye, P., Methoden zur Bestimmung der elektrischen und geometrischen Struktur von Molekülen. Leipzig: Verlag Hirzel 1937. 34 S. Kart. 1.50 RM.

Das Heft gibt den am 12. Dezember 1936 in Stockholm gehaltenen Nobelvortrag Debyes wieder. Es wird in klarer und leicht faßlicher Form über die Ergebnisse der von Debye entwickelten Methoden (Dipolmomente und Streuung von Röntgenstrahlen an Gasen und Dämpfen) zur Bestimmung der Gestalt von Molekülen überschauend berichtet, wobei — wie das in der Natur der Sache liegt — die im Debyeschen Institut oder unter Debyes Einfluß ausgeführten Untersuchungen im Vordergrund stehen. *K. L. Wolf.*

Eingegangene Bücher.

Bailleul, G., Herbert, W. und Reisemann, E.: Aktive Kohle und ihre Verwendung in der chemischen Industrie. 2. umgearbeitete und erweiterte Auflage. VII, 114 Seiten mit 38 Abbildungen. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1937.) Geh. 8.— RM., geb. 9.20 RM.

Bersin, Th.: Kurzes Lehrbuch der Enzymologie. VIII, 170 Seiten mit 25 Abbildungen. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938.) Geh. 11.— RM., geb. 12.80 RM.

Biltz, Heinrich: Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. 21. Auflage, neu bearbeitet von W. Klemm und W. Fischer. VI, 172 Seiten mit 24 Figuren und 1 Tafel. (Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter u. Co. 1937.) Geb. 5.80 RM.

Ellinger, Friedrich: Absorptions-Spektroskopie im Ultraviolett. I. Absorptionsspektra der Eiweißkörper, Kohlehydrate und Fette einschließlich ihrer Aufbau- und Abbausubstanzen. (Sonderdruck aus Tabulae Biologicae Bd. XII.) S. 291 bis 343. (Den Haag: Verlag Dr. W. Junk 1937.) Geh. 5.— Fl. = 6.80 RM.

Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie. Begründet von M. Le Blanc. Band 5. Fortschritte der Photographie. Herausgegeben von E. Stenger unter besonderer Mitwirkung von H. Staude. XIV, 415 Seiten mit 78 Figuren. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1938.) Geh. 33.— RM., geb. 35.— RM.

Hedvall, J. A.: Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. X, 234 Seiten mit 50 Abbildungen im Text. (Leipzig: Joh. Ambr. Barth 1938.) Geh. 18.— RM., geb. 19.20 RM.

Hilditch, T. P. und Hall, C. C.: Catalytic processes in applied chemistry. Herausgegeben von E. Howard Tripp. 2. Auflage. XXII, 478 Seiten. (London: Chapman and Hall Ltd. 1937. Geb. 25 s net.

Kramer, Gerhard: Mikroanalytische Nachweise anorganischer Ionen. VIII, 36 Seiten mit 48 Reaktionsbildern auf 8 Kunstdrucktafeln. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937.) Kart. 5.60 RM.

Kramers, H. A.: Theorien des Aufbaues der Materie. (Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Herausgegeben von A. Eucken und K. L. Wolf. Band 1.) Teil II. Quantentheorie des Elektrons und der Strahlung. Seite 223 bis 502 mit 2 Figuren, Bandtitel und Register. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938.) Geh. 26.80 RM. (Teil I 1933: geh. 18.— RM.) Teil I und II in einem Bande geb. 46.40 RM.

The Properties and Functions of Membranes, Natural and Artificial. A General Discussion held by The Faraday Society April 1937. Reprinted from the „Transactions of the Faraday Society" S. 911 bis 1148. (London und Edinburgh: Gurney and Jackson 1937.) Geb. 12 s. 6 d. net.

Ruhemann, M. und R.: Low temperature physics. IX, 313 Seiten. (Cambridge: University Press. 1937.) Geb. 18.— s net.

Rupp, H.: Die Leuchtmassen und ihre Verwendung. VI, 163 Seiten mit 33 Abbildungen und 2 Tafeln. (Berlin: Gebrüder Borntraeger 1937.) Geh. 8.— RM.

Safety in Mines Research Board, Paper No. 99. W. PAYMAN, W. C. F. SHEPHERD und D. W. WOODHWAD: High-Speed Cameras for Measuring the Rate of Detonation in Solid Explosives. 22 Seiten mit 7 Tafeln. (London: Majesty's Stationery Office 1937.) 2 s net.

SCHAEFER, CLEMENS: Einführung in die theoretische Physik. In drei Bänden. III. Band, 2. Teil: Quantentheorie. VII, 510 Seiten mit 88 Figuren im Text. (Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter u. Co. 1937.) Geh. 26.— RM., geb. 28.— RM.

Table Internationale des isotopes stables. Deuxième rapport de la Commission des Atomes 1937. (Union Internationale de Chimie.) 19 S. Paris, 28, Rue Saint-Dominque.

Tables Annuelles de Constantes et données numériques. 1937.

Nr. 1. CHAMPETIER, G.: Deutérium et Composés de Deutérium. Avec la Collaboration de Mlle Bonnet et M. Magat. Préface de H. C. Urey.

Nr. 2. DEBYE, P. et SACK, H.: Constantes diélectriques Moments électriques.

Nr. 3. GUÉRON, J. et MATHIEU, J. P.: Énergie libre, Enthalpie, Entropie, acticité. Préface de R. Wurmser.

Nr. 4. BROUTY, M. L.: Conductibilité thermique.
WOLFERS, F.: Chaleur Spécifique.

Nr. 5. KOCH, STURE: Elasticité, Compressibilité, Dilatation.
TAYLOR, T. W. J.: Densité, Viscosité.
AUGER, P. et DERVICHIAN, D. G.: Tension superficielle.

Nr. 6. JORISSEN, W. P. et VAN KEEKEM, P. C.: Tension de Vapeur Températures d'ébulition.
KEESOM, W. H., VAN SANTEN, J. J. M. et HAANTJES, J.: Lois des Gaz.

Nr. 7. WOLFERS, F.: Effet Volta, Thermoélectricité.
LUCAS, R.: Piézoélectricité.
MENDOUSSE, J. et WOLFERS, F.: Conductibilité électrique métallique supraconductibilité.

Nr. 8. FOËX, G.: Paramagnétisme, Diamagnétisme.
NÉEL, L.: Ferromagnétisme, Effet Hall. Préface de B. Cabrera.

Nr. 9. HARNED, H. S.: Electromotive Forces.
AKERLÖF, G.: Oxidation-Reduction Potentials.

Nr. 10. ROTH, W. A.: Thermochimie.

(Paris: Hermann et Cie., Éditeurs.)

WALTHER, C.: Motortreibmittel. (Technische Fortschrittsberichte. Herausgegeben von B. RASSOW, Band 41.) VIII, 108 Seiten mit 19 Abbildungen im Text. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1937.) Geh. 6.— RM., geb. 7.— RM.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. IV. Vj. 37. 1200.

VAN DER WAALSsche Kräfte in Elektrolyten.

Von

Jörn Lange und **E. Herre**[1]).

(Aus der Physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Friedrich-Schiller-Universität Jena.)

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 12. 37.)

Es werden erstmalig die Beträge der VAN DER WAALSschen Anziehungskräfte in Elektrolyten zwischen gleich und entgegengesetzt geladenen Ionen nebeneinander ermittelt. Dies geschieht auf Grund von Präzisionsmessungen des Gefrierpunktes und der Leitfähigkeit an wässerigen Lösungen von einigen Tausendstel bis zu einigen Hundertstel Normalität verschiedener Elektrolyte, die jeweils neben einem edelgasähnlichen Ion ein anderes enthalten, das groß und stark polarisierbar ist, und daher erhebliche VAN DER WAALSsche Attraktionskräfte ausübt. Als Maß für die Attraktionskräfte werden die Assoziationsgrade γ und δ eingeführt, die sich auf die Bildung von Ionenpaaren aus entgegengesetzt geladenen Ionen bzw. auf die Bildung von Mehrfachionen aus gleichgeladenen Ionen beziehen.

Die Assoziationsgrade können mit einem absoluten Fehler von $\pm 0{\cdot}3\%$ angegeben werden, unabhängig davon, ob die VAN DER WAALSschen Attraktionskräfte zu einer regelrechten Assoziation im klassischen Sinne führen oder nicht. Überdies sprechen einzelne Versuchsergebnisse im Einklang mit optischen Erfahrungen für eine reguläre Assoziation gleichgeladener Ionen zu Mehrfachionen. Die Assoziation zu Mehrfachionen ist bei großen organischen Ionen wie Pikrat, Methylenblau u. a. schon in $0{\cdot}01$ norm. Lösungen so groß, daß sie das gesamte Bild beherrscht, und ist bei mittleren anorganischen Ionen immerhin etwa halb so stark wie z. B. die Bildung von Neutralmolekülen bei der Jodsäure.

Verzeichnis der benutzten Symbole.

(Die in Klammern stehenden Zahlen verweisen bei den nicht allgemein gebräuchlichen Symbolen auf die Gleichung, in der die betreffende Größe definiert wird, bzw. zum ersten Male auftritt.)

A_0 | Konstanten des Wurzelgesetzes für den osmotischen bzw. Leitfähigkeits-
A_μ | koeffizienten bei DEBYE und HÜCKEL (1), (2).
α | Charakteristische Größen der Theorie von BENNEWITZ, WAGNER und
β | KÜCHLER [17], (52) bis (55).
B_0 | Koeffizienten des mit der Konzentration linearen Gliedes bei der Dar-
B_μ | stellung des osmotischen und des Leitfähigkeitskoeffizienten (1), (2).
B_0^* (12).
$B_{0\mu}^0$ (17).
b_0 (20).

[1]) D 27.

b_μ (23).
c_i Konzentration des Stoffes i in Mol/Liter.
c_0 Gesamtkonzentration der Kationen oder Anionen.
γ Assoziationsgrad betreffend die Bildung von Ionenpaaren aus entgegengesetzt geladenen Ionen (26).
δ Assoziationsgrad betreffend die Bildung von Doppelionen aus gleich geladenen Ionen (27).
Δ_0 (3).
Δ_μ (4).
E_0 Grenzwert der molaren Gefrierpunktserniedrigung bei verschwindender Konzentration (9).
e_0 $= 4{\cdot}77 \cdot 10^{-10}$ e.s.E., elektrische Elementarladung.
ε Dielektrizitätskonstante, Zahlenwert für Wasser bei 0° C: 88·2.
η_0 Zähigkeit des Lösungsmittels, Zahlenwert für Wasser bei 0° C: 0·01797 C.G.S.-Einheiten.
f_0 Osmotischer Koeffizient $= \Delta T / 2\, E_0 c_0$ (1).
f_μ Leitfähigkeitskoeffizient $= \Lambda / \Lambda^0$ (2).
k Boltzmannsche Konstante $= 1{\cdot}371 \cdot 10^{-16}$ Erg/Grad.
$\varkappa$ reziproke Dicke der Ionenatmosphäre. Charakteristische Größe der Theorie von Debye und Hückel $= \sqrt{\dfrac{4\pi N_L e_0^2 \; z_1 \,|\, z_2 \,|\, c_0}{1000\, \varepsilon k T}}$.
Λ_i Molare Leitfähigkeit des Ions i bei der Konzentration c.
Λ_i^0 Grenzwert derselben für verschwindende Konzentration.
m Masse in Gramm[1]).
M Molgewicht[1]).
n Molzahl.
N_L $= 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$.
Π Osmotischer Druck.
φ (30), (31).
ψ (31a).
Q_{sm} Schmelzwärme eines Mols des Lösungsmittels.
ϱ Dichte[1]).
r_i Radius des Ions i.
u_{gr} Überführungszahl des großen Ions (39).
v Volumen in Kubikzentimeter[1]).
V Molvolumen in Kubikzentimeter[1]).
z_i Wertigkeit des Ions i.

I. Problemstellung.

Seit Arrhenius hatte man sich an die Vorstellung gewöhnt, als ob für das Verhalten der Ionen in Lösung in erster Linie ihre Ladung maßgebend wäre. Im Anschluß an die Untersuchung schwacher Säuren wurde als einzige Reaktionsmöglichkeit zunächst auch

[1]) Der Index 0 bezeichnet das Lösungsmittel, der Index 1 den gelösten Stoff. Symbol ohne Index bezieht sich auf die Lösung.

bei Salzlösungen die Vereinigung des Kations mit dem Anion zu einem Neutralmolekül diskutiert. Es zeigte sich allerdings bald, zuerst durch die optischen Absorptionsmessungen von BJERRUM an wässerigen Lösungen von Pikraten, daß diese Reaktion in bemerkbarem Ausmaß bei Salzen gar nicht eintritt. Für die bei Säuren beobachtete Vereinigung von Kation und Anion ist also nicht in erster Linie die Ladung der Ionen maßgebend, denn dann müßte sie bei allen Elektrolyten auftreten, sondern die spezielle chemische Natur des Wasserstoffes.

Die weitere Entwicklung des Problems wurde nun nach zwei Seiten hin gefördert. Einmal konnte man im Anschluß an die Arbeiten von DEBYE und HÜCKEL durch die Untersuchung der „starken Elektrolyte", d. h. solcher, deren Ionen keine merklichen chemischen Affinitäten zueinander aufweisen und die man also als Edelionen bezeichnen kann, den Einfluß der Ionenladung für sich studieren. Zum anderen lernte man durch die Untersuchung von unedlen Ionen, besonders von Schwermetallionen, zahllose chemische Verbindungen dieser Ionen kennen, die man seit WERNER als Ionenkomplexe bezeichnet. Bei der Bildung dieser Komplexe spielt offenbar die Ladung der Ionen nur eine untergeordnete Rolle. In zahllosen Fällen der klassischen Komplexchemie vereinigen sich ja vier, sechs und mehr gleichgeladene Ionen mit einem entgegengesetzt geladenen Zentralion zu hoch geladenen Komplexen. Daß die Anhäufung von Ladungen in einzelnen Fällen noch sehr viel weiter gehen kann, ist in neuerer Zeit durch BRINTZINGERS[1]) Messungen der Dialysiergeschwindigkeiten in eindrucksvoller Weise gezeigt worden. Andererseits können als Liganden an Stelle von Ionen sehr häufig auch Neutralmoleküle mit Dipolmomenten wie H_2O, NH_3, $C_2H_4(NH_2)_2$ usw. treten, ohne daß die Stabilität des Komplexes dadurch merklich beeinflußt wird. Die elektrostatische Wechselwirkung der Ionenladung tritt also zurück hinter Dipol- und Dispersionskräften, die wir als quantenmechanische Kräfte zusammenfassen wollen.

Ein Studium der Ionenlösungen ohne Berücksichtigung quantenmechanischer Kräfte ist hiernach nicht mehr denkbar. Nun bezeichnet man landläufig die quantenmechanischen Kräfte als chemische, wenn sie zur Bildung von Verbindungen führen, die bekannt und definiert sind, und als VAN DER WAALSsche Kräfte, wenn sie das

[1]) H. BRINTZINGER, Z. anorg. allg. Chem. besonders seit 1934.

nicht tun. Ob in diesem Falle überhaupt eine Verbindung entsteht, oder ob es sich nur um interionische Anziehungskräfte handelt, die eine Verminderung des osmotischen Druckes usw. herbeiführen, ist eine weitere Frage sekundärer Natur, die zunächst offen gelassen und erst im Teil IV (S. 349f.) wieder aufgegriffen wird.

Gerade der Einfluß der VAN DER WAALSschen Kräfte rückt nun für das Studium solcher Ionenlösungen in den Vordergrund des Interesses, die nicht zu den typischen Komplexbildnern gehören, d. h. bei denen bisher keine definierten Assoziationsverbindungen bekannt sind. Es hatte sich gezeigt, daß auch hier die elektrostatische Wechselwirkung der Ladungen, soweit man auch die Präzisierung der Ansätze treiben mag, allein zu einem Verständnis der Beobachtungen nicht ausreicht. Dies ergab sich mit aller Deutlichkeit zuerst aus den Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen von LANGE[1]) an den Tetraalkylammoniumhalogeniden. Weiter konnte KORTÜM[2]) u. a. gerade an dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten Dinitrophenolat zeigen, daß zur Deutung der optischen Absorptionsverhältnisse vieler organischer Ionen quantenmechanische Kräfte herangezogen werden müssen. Wegen weiterer Beispiele vgl. z. B. die zusammenfassenden Berichte von KORTÜM[3]) und BRIEGLEB[4]).

Aus all diesen Befunden folgt die qualitative Feststellung, daß in den meisten Ionenlösungen VAN DER WAALSsche Kräfte eine wichtige Rolle spielen. Sie bedeutet einen wesentlichen Fortschritt im Hinblick auf die klassische Ionentheorie, sie ist dürftig im Vergleich mit unseren Kenntnissen an Gasen, wo man die VAN DER WAALSschen Koeffizienten quantitativ nicht nur leicht experimentell bestimmen, sondern nach LONDON[5]) in einfachen Fällen auch auf rein theroetischer Grundlage vorausberechnen kann.

Es ist deshalb das Ziel der vorliegenden Arbeit, die zwischen den Ionen wirksamen quantenmechanischen Kräfte neben den elektrostatischen quantitativ zu ermitteln und außerdem zu bestimmen, in welchem Umfang sie zwischen gleichgeladenen und zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen wirksam sind.

---

[1]) J. LANGE, Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 147. [2]) G. KORTÜM, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 317. [3]) G. KORTÜM, Das optische Verhalten gelöster Elektrolyte. Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. **26** (1936). [4]) G. BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. **37** (1937). [5]) F. LONDON, Z. physik. Chem. (B) **11** (1936) 222. Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 8.

II. Experimentelles.

Zur Lösung der Aufgabe hat sich die Kombination von Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen als geeignet erwiesen. Allerdings müssen die Messungen an sehr verdünnten Lösungen durchgeführt werden, will man unübersehbare Komplikationen vermeiden. Dies konnte ohne weiteres geschehen, nachdem die dazu nötige experimentelle Präzisionsmethodik bereits ausgebildet war[1]). Untersucht wurden nur 1-1-wertige Elektrolyte, weil sonst die elektrostatischen Verhältnisse nicht genügend zu übersehen sind, und davon solche, die immer ein Edelion enthielten und ein Ion, das verhältnismäßig groß und kompliziert aufgebaut ist, also VAN DER WAALSsche Kräfte vermuten läßt, wie etwa das Pikrat, Dinitrophenolat oder das Kation des Methylenblaus, andererseits größere anorganische Ionen wie Jodat, Chlorat und Perchlorat und schließlich noch das Fluorion, um zu sehen, ob es außer der wohlbekannten Komplexbildung mit dem stark polaren *HF* auch Neigung zur Assoziationsbildung mit sich selbst besitzt. (Es mag hier gleich vorweggenommen werden, daß dies nicht der Fall ist.)

Darstellung und Reinigung der Salze.

1. Kaliumfluorid. Es wurde eine 0·1 norm. Stammlösung verwendet, die durch Mischen äquivalenter Mengen Flußsäure und Kalilauge erhalten war (beides reinste Präparate von Merck). Zur Neutralisation wurde die Kalilauge in einem mit der Leitfähigkeitszelle verbundenen Vorratskolben mit Flußsäure bis zu schwach saurer Reaktion versetzt, sodann durch Einblasen von Stickstoff von CO_2 befreit und ungefähr neutralisiert auf Grund eines Vorversuches mit Phenolphthalein bzw. Methylrot als Indikator. Die endgültige Neutralisation erfolgte als Leitfähigkeitstitration durch Zugabe von *KOH* bzw. KHF_2, und zwar hatten die Zugabelösungen genau die gleichen Konzentrationen wie die zu neutralisierenden, so daß während der Titration die Konzentration der Kaliumionen konstant blieb und der Widerstand nur von dem Verhältnis $c_{\text{Säure}}/c_{\text{Base}}$ abhängig war. Die Leitfähigkeitstitration wurde in der für alle Messungen benutzten schon erwähnten Apparatur bei 0° C durchgeführt, nachdem der Vorratskolben mit reinem Ceresin ausgegossen und die Auskleidung auf Ionenfreiheit geprüft war. Die Meßzelle selbst erhielt keinen Schutzüberzug. Eine Zersetzung des Glases war

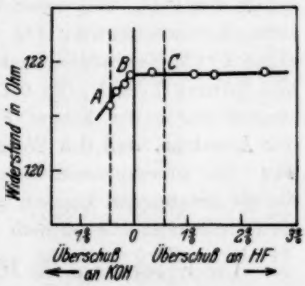


Fig. 1. Leitfähigkeitstitration von Kalilauge gegen Flußsäure. *A* = Umschlagspunkt von Phenolphthalein. *B* = Äquivalenzpunkt. *C* = Umschlagspunkt von Methylrot.

[1]) J. LANGE, loc. cit.

trotzdem auch nach längerer Einwirkung durch Widerstandsmessungen nicht bemerkbar, da die Lösung maximal mit 2% übersäuert war. Außerdem kam sie jeweils nur für die kurze Zeit der Messung selbst in die Zelle hinein. Die Titrationskurve ist in Fig. 1 dargestellt. Der Knickpunkt wurde als Äquivalenzpunkt angesehen. Der Umschlagspunkt des Phenolphthaleins, der in der üblichen[1]) Weise bei 70° C nach Austreiben des CO_2 erhalten wurde, ist dagegen um 0·4% nach der alkalischen, der des Methylrots (20° C) nach der sauren Seite verschoben. Die für die verschiedenen Meßreihen verwendeten Stammlösungen wurden unabhängig voneinander hergestellt.

2. Kaliumjodat. Das reinste Präparat von Merck wurde mehrfach aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert und bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3. Kaliumchlorat. Das reinste Präparat von Merck wurde mehrmals aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4. Jodsäure. Das reinste Präparat von Merck wurde über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Titration gegen 0·1 norm. *NaOH* ergab innerhalb 0·04% den richtigen Wert.

5. Pikrinsäure. Das reinste Präparat von Merck wurde mehrfach aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Titration gegen Barytlauge ergab innerhalb von 0·06% den richtigen Wert.

6. Natriumpikrat. Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden 0·1 norm. äquivalente Mischungen von Pikrinsäure und Natronlauge verwendet, die in der beim Kaliumfluorid beschriebenen Weise für jede Meßreihe unabhängig hergestellt waren. Zur Gefrierpunktmessung wurde festes Salz aus Natronlauge und Pikrinsäure hergestellt und mehrfach aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert.

7. 1,2,4-Natriumdinitrophenolat. Das reinste Dinitrophenol von Merck wurde in der beim Kaliumfluorid beschriebenen Weise verarbeitet.

8. Kaliumperchlorat. Das reinste Präparat von Merck wurde direkt benutzt.

9. Methylenblau(chlorid). Reinstes Methylenblau wurde uns liebenswürdigerweise vom Zentrallaboratorium der I. G. Farben A.-G. zur Verfügung gestellt und ohne weitere Reinigung benutzt. Die Verbrennung ergab einen Aschegehalt von 0·4% und unter Voraussetzung der richtigen Formel einen Feuchtigkeitsgehalt von 21·6%. Die direkte Bestimmung in der Trockenpistole bei 100° ergab 20·8% Feuchtigkeitsgehalt. Die spektroskopische Analyse nach Bennewitz und Rötger[2]) ergab etwa 0·1 bis 0·2% Kupfer und etwas Natrium. Für die Messungen wurde der höhere Feuchtigkeitsgehalt von 21·6% zugrunde gelegt, in der Annahme, daß das Wasser in der Trockenpistole nicht restlos ausgetrieben war. Die anorganischen Verunreinigungen wurden vernachlässigt, da die Fehler, die sie verursachen können, gerade bei diesem Salz mit seinen ganz groben Assoziationseffekten unwesentlich sind.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 1 und 2 niedergelegt. Sie lassen sich wie üblich[3]) darstellen durch die Gleichungen

$$1-f_0 = A_0\sqrt{c_0} + B_0 c_0 + \cdots \qquad (1)$$

[1]) Vgl.: Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie. Bd. II. Leipzig 1923. S. 500. [2]) K. Bennewitz und H. Rötger, Z. angew. Ch. **50** (1937) 724. [3]) Vgl. J. Lange, loc. cit. (s. S. 332).

Tabelle 1. Leitfähigkeitsmessungen.

c_0	Λ	f_μ	$10^3\,\Delta_\mu$
	Kaliumjodat.		
0·0	60·9		
0·003556	58·48	0·960	− 2
0·004658	58·22	0·956	− 4
0·006224	57·80	0·949	− 4
0·008093	57·36	0·942	− 5
0·009754	56·94	0·935	− 4
0·01160	56·62	0·930	− 6
0·01405	56·19	0·923	− 6
0·01768	55·64	0·914	− 7
0·02124	55·22	0·907	− 9
0·02681	54·56	0·896	−11
0·03307	53·96	0·886	−14
0·05107	52·47	0·861	−20
0·06710	51·53	0·846	−28
0·08035	51·00	0·837	−37
0·1036	49·50	0·813	−39
0·003724	58·48	0·960	− 3
0·006637	57·66	0·947	− 4
0·009239	57·09	0·937	− 5
0·01115	56·74	0·932	− 6
0·01490	56·13	0·922	− 7
0·01791	55·69	0·914	− 8
0·02065	55·34	0·908	− 9
0·02970	54·33	0·892	−13
0·03545	53·80	0·883	−16
0·04687	52·90	0·869	−21
0·05593	52·22	0·857	−24
0·07211	51·28	0·842	−31
0·09020	50·40	0·827	−39
	Kaliumchlorat.		
0·0	75·4		
0·003356	73·03	0·969	− 4
0·005550	72·28	0·959	− 4
0·01223	70·74	0·938	− 6
0·01503	70·21	0·931	− 6
0·01742	69·79	0·926	− 6
0·02342	68·95	0·914	− 8
0·03044	68·17	0·904	−10
0·03860	67·44	0·894	−14
0·04679	66·70	0·885	−17
0·05914	65·80	0·873	−21
0·07463	64·79	0·859	−26
0·003608	72·90	0·967	− 3
0·006722	71·90	0·954	− 4
0·008547	71·24	0·945	− 1
0·01074	70·82	0·939	− 3
0·01370	70·31	0·932	− 4
0·01644	69·82	0·926	− 4
0·02008	69·31	0·919	− 6
0·02333	68·90	0·914	− 7
0·03046	68·26	0·905	− 12
0·03654	67·48	0·895	− 12
0·04240	66·99	0·888	− 14
0·04643	66·70	0·885	− 16
0·05318	66·19	0·878	− 19
0·06640	65·30	0·866	− 23
0·08196	64·42	0·854	− 27
0·1086	63·20	0·838	− 39
	Jodsäure.		
0·0	246·0		
0·001455	238·0	0·969	+ 18
0·002549	236·5	0·962	+ 21
0·004330	233·8	0·951	+ 27
0·005139	233·0	0·947	+ 29
0·007228	230·3	0·937	+ 35
0·01784	219·9	0·894	+ 61
0·02340	215·3	0·875	+ 72
0·03214	209·2	0·851	+ 89
0·04732	200·5	0·816	+111
0·05806	195·3	0·794	+124
0·06993	190·1	0·773	+138
0·07943	186·5	0·757	+148
0·09133	182·4	0·742	+156
0·1042	178·3	0·725	+166
0·002462	237·4	0·965	+ 18
0·002348	237·3	0·965	+ 19
0·004987	233·4	0·949	+ 27
0·006579	231·4	0·941	+ 32
0·007984	229·5	0·933	+ 37
0·01175	225·5	0·917	+ 47
0·01900	219·0	0·890	+ 63
0·02789	212·1	0·862	+ 81
0·05719	195·5	0·795	+124
0·07308	188·8	0·768	+141
0·07861	186·8	0·760	+146
0·08835	183·1	0·744	+155
0·09298	182·1	0·740	+156
0·000552	238·2	0·969	+ 24
0·000681	238·5	0·970	+ 22
0·000996	238·8	0·971	+ 19
0·005533	233·0	0·947	+ 28
0·001272	240·1	0·976	+ 12
0·001748	239·1	0·972	+ 14
0·000508	240·7	0·979	+ 14
0·001077	239·9	0·975	+ 14
0·002622	237·5	0·966	+ 16

Tabelle 1. Leitfähigkeitsmessungen (Fortsetzung).

c_0	Λ	f_μ	$10^3\,\Delta_\mu$
Pikrinsäure.			
0·0	238·5		
0·001169	235·3	0·987	+ 2
0·001917	234·3	0·982	+ 3
0·002721	233·6	0·980	+ 2
0·003732	232·8	0·976	+ 3
0·004831	231·8	0·972	+ 4
0·000454	235·6	0·988	+ 5
0·001405	235·1	0·986	+ 1
0·002376	234·2	0·982	+ 1
0·003446	233·1	0·977	+ 3
0·004690	232·0	0·973	+ 4
0·006723	230·5	0·967	+ 5
0·008700	229·2	0·961	+ 6
0·01004	228·2	0·957	+ 8
0·01172	227·2	0·953	+10
0·01321	226·3	0·949	+11
0·01774	224·2	0·940	+14
0·02248	222·0	0·931	+18
0·000515	235·2	0·986	+ 6
0·001483	235·2	0·986	+ 1
0·002392	234·0	0·981	+ 2
0·006494	230·3	0·966	+ 6
0·01023	228·0	0·956	+10
0·01335	226·3	0·949	+11
0·01544	225·5	0·946	+12
0·02046	222·8	0·935	+16
0·02473	220·8	0·926	+20
0·02909	218·8	0·918	+23
Natriumpikrat.			
0·0	41·3		
0·003546	39·29	0·951	− 7
0·006963	38·71	0·937	−15
0·01380	37·87	0·917	−26
0·01943	37·38	0·905	−35
0·04607	35·81	0·867	−67
0·03847	36·16	0·875	−58
0·003987	39·09	0·946	− 5
0·007046	38·52	0·933	−11
0·01115	38·00	0·920	−19
0·01568	37·58	0·910	−26
0·02187	37·10	0·898	−36
0·02543	36·88	0·893	−42
Natriumdinitrophenolat.			
0·0	41·1		
0·06336	34·61	0·843	−79
0·04610	35·38	0·861	−63
0·002532	39·20	0·954	− 1
0·004992	38·63	0·940	− 7
0·008116	38·12	0·928	−12
0·01351	37·46	0·912	−21
0·01855	36·98	0·900	−28
0·02294	36·65	0·892	−34
0·02722	36·35	0·885	−39
0·06577	34·60	0·842	−83
0·05107	35·22	0·857	−69
0·002729	39·31	0·957	− 6
0·006431	38·51	0·938	−13
0·01109	37·86	0·922	−20
0·01786	37·18	0·905	−30
0·02225	36·84	0·897	−37
0·02816	36·42	0·887	−44
0·03366	36·10	0·879	−51
Kaliumfluorid.			
0·0	68·7		
0·002949	66·28	0·966	− 1
0·003908	65·97	0·961	− 2
0·006691	65·22	0·950	− 3
0·009572	64·63	0·941	− 5
0·01528	63·75	0·929	− 9
0·001390	66·80	0·973	+ 3
0·01658	63·54	0·926	− 9
0·02945	62·22	0·906	−18
0·03386	61·91	0·902	−21
0·03853	61·53	0·896	−24
0·08349	59·17	0·864	−52
0·08349	58·92	0·858	−46
0·08349	58·72	0·856	−42
0·002571	66·80	0·973	− 6
0·003814	66·21	0·965	− 5
0·005434	65·83	0·959	− 6
0·008433	65·01	0·947	− 7
0·01663	63·56	0·926	−10
0·01969	63·17	0·920	−11
0·02237	62·91	0·916	−13
0·02583	62·56	0·911	−16
0·03035	62·15	0·905	−18
0·03829	61·45	0·895	−22
Kaliumperchlorat.			
0·0	76·8		
0·001779	74·87	0·974	+ 0
0·005353	73·41	0·956	± 0
0·007679	72·66	0·946	+ 1

Tabelle 1. Leitfähigkeitsmessungen (Fortsetzung).

c_0	Λ	f_μ	$10^3 \Delta_\mu$
0·01314	71·4	0·930	+1
0·02100	69·93	0·911	+2
0·02894	68·79	0·896	+2
0·03580	68·01	0·886	±0
0·04100	67·39	0·877	+1
0·001522	75·16	0·979	−2
0·002151	74·82	0·974	−2
0·006828	72·98	0·950	±0
0·01255	71·57	0·932	+1
0·01553	70·91	0·923	+2
0·02263	69·74	0·908	+1
0·02805	68·90	0·897	+2
0·03087	68·64	0·894	±0
0·03392	68·21	0·888	+1
0·04255	67·25	0·876	±0

c_0	Λ	f_μ	$10^3 \Delta_\mu$
	Methylenblau		
0·0	60·3		
0·003025	54·75	0·908	+ 53
0·005633	52·70	0·874	+ 73
0·007747	50·46	0·837	+101
0·01211	46·69	0·774	+148
0·01470	44·89	0·745	+170
0·001018	57·68	0·957	+ 21
0·001722	57·65	0·956	+ 15
0·002164	57·10	0·947	+ 20
0·002521	56·58	0·939	+ 26
0·003955	54·69	0·907	+ 49
0·005012	53·38	0·885	+ 65
0·006895	51·29	0·851	+ 91
0·008664	49·57	0·822	+111
0·01028	48·12	0·798	+130

Tabelle 2. Gefrierpunktsmessungen.

c_0	$\Delta T/c_0$	f_0	$10^3 \Delta_0$
	Kaliumjodat.		
0·00423	3·619	0·974	+2
0·01256	3·555	0·956	+2
0·02146	3·511	0·945	+1
0·03070	3·473	0·934	+1
0·04041	3·442	0·926	±0
0·05102	3·403	0·915	+1
0·06073	3·372	0·907	+2
0·07401	3·345	0·899	±0
0·004645	3·621	0·974	±0
0·009158	3·581	0·964	+1
0·01805	3·531	0·950	±0
0·02460	3·501	0·942	±0
0·03294	3·468	0·933	±0
0·04037	3·439	0·925	+1
0·04741	3·416	0·919	+1
0·05870	3·383	0·910	+1
0·07063	3·350	0·901	+1
0·07865	3·329	0·895	+1
0·01875	3·522	0·948	+2
0·03686	3·445	0·927	+2
0·06203	3·367	0·905	+3
0·09840	3·277	0·881	+3
0·1005	3·270	0·879	+3
0·1046	3·263	0·878	+3
	Kaliumchlorat.		
0·01427	3·561	0·958	−2
0·02391	3·522	0·947	−5
0·03273	3·494	0·940	−7

c_0	$\Delta T/c_0$	f_0	$10^3 \Delta_0$
0·04130	3·469	0·933	− 9
0·05603	3·431	0·923	− 10
0·07868	3·382	0·910	− 13
0·09396	3·350	0·901	− 14
0·005566	3·613	0·972	± 0
0·01062	3·576	0·962	± 0
0·01919	3·537	0·951	− 2
0·02852	3·501	0·942	− 4
0·03739	3·476	0·935	− 7
0·04753	3·453	0·929	− 9
0·05737	3·429	0·922	− 11
0·06624	3·409	0·917	− 12
0·05371	3·430	0·922	− 8
0·06852	3·394	0·913	− 10
0·08143	3·370	0·907	− 12
0·1006	3·336	0·897	− 15
0·1111	3·318	0·893	− 16
	Jodsäure.		
0·003730	3·596	0·968	+ 10
0·008083	3·534	0·951	+ 16
0·01366	3·477	0·935	+ 21
0·02226	3·406	0·916	+ 29
0·02803	3·364	0·905	+ 33
0·03780	3·300	0·887	+ 41
0·06229	3·160	0·850	+ 58
0·004627	3·578	0·963	+ 12
0·007829	3·534	0·951	+ 17
0·01150	3·494	0·940	+ 20

Tabelle 2. Gefrierpunktsmessungen (Fortsetzung).

c_0	$\Delta T/c_0$	f_0	$10^3 \Delta_0$
0·01747	3·442	0·926	+26
0·03042	3·338	0·898	+38
0·04323	3·256	0·875	+48
0·05637	3·186	0·857	+55
0·08307	3·057	0·822	+71
0·1153	2·919	0·785	+89
	Pikrinsäure.		
0·004141	3·576	0·962	+14
0·008130	3·521	0·947	+19
0·009380	3·503	0·942	+22
0·01355	3·499	0·941	+16
0·008137	3·526	0·948	+18
0·01070	3·479	0·935	+26
0·01552	3·417	0·919	+35
0·02193	3·357	0·903	+42
0·02440	3·322	0·894	+49
0·02665	3·293	0·886	+54
0·02802	3·278	0·882	+57
0·02894	3·266	0·878	+59
	Natriumpikrat.		
0·007386	3·575	0·961	+ 7
0·01411	3·494	0·940	+16
0·02128	3·422	0·920	+26
0·01042	3·542	0·953	+ 9
0·01456	3·498	0·941	+14
0·02417	3·399	0·914	+28
0·03023	3·348	0·901	+35
0·03183	3·336	0·897	+37
0·04133	3·258	0·876	+48
0·05205	3·183	0·856	+60
0·06211	3·122	0·840	+68
0·06934 E[1])	3·080	0·828	+74
	Natriumdinitrophenolat.		
0·004307	3·614	0·972	+ 4
0·009649	3·556	0·957	+ 7
0·01437	3·514	0·945	+11
0·01943	3·465	0·932	+16
0·02815	3·400	0·915	+23
0·03691	3·345	0·900	+29
0·04463	3·297	0·887	+35
0·05535	3·237	0·871	+ 42
0·08650 E[1])	3·096	0·833	+ 58
0·006848	3·588	0·965	+ 4
0·01133	3·545	0·954	+ 7
0·02212	3·451	0·928	+ 17
0·04243	3·309	0·890	+ 34
0·06127	3·210	0·863	+ 45
	Kaliumfluorid.		
0·003893	3·651	0·982	− 5
0·008119	3·616	0·973	− 6
0·01233	3·591	0·967	− 8
0·01812	3·567	0·960	− 9
0·02230	3·555	0·957	− 12
0·02559	3·546	0·954	− 14
0·03207	3·533	0·951	− 17
0·03541	3·528	0·949	− 19
	Kaliumperchlorat.		
0·01382	3·550	0 955	+ 2
0·02620	3·489	0·939	+ 2
0·03659	3·447	0·927	+ 2
0·04106	3·430	0·923	+ 2
0·04534	3·414	0·918	+ 3
0·04742 E[1])	3·405	0·916	+ 4
0·004424	3·624	0·975	± 0
0·01769	3·526	0·948	+ 3
0·02125	3·502	0·942	+ 2
	Methylenblau.		
0·005006	2·057	0·554	+421
0·006969	1·951	0·525	+444
0·007640	1·905	0·513	+455
0·009292	1·784	0·480	+484
0·001663	2·422	0·652	+333
0·001813	2·385	0·642	+342
0·003084	2·242	0·603	+376
0·004046	2·152	0·579	+398
0·004910	2·077	0·559	+415
0·005943	2·002	0·539	+433
0·007893	1·880	0·506	+461

für Gefrierpunktsmessungen und

$$1-f_\mu = A_\mu \sqrt{c_0} + B_\mu c_0 + \cdots \qquad (2)$$

für Leitfähigkeitsmessungen. A_0 und A_μ bedeuten die bekannten

[1]) E = Eutektikum.

Konstanten der Grenzgesetze von DEBYE und HÜCKEL bzw. ONSAGER. Die B_0 und B_μ sind individuelle Konstanten. Sie wurden graphisch ermittelt aus den Fig. 2 bis 10, in denen

$$1-f_0-A_0\sqrt{c_0}\equiv \Delta_0 \qquad (3)$$

bzw.

$$1-f_\mu-A_\mu\sqrt{c_0}\equiv \Delta_\mu \qquad (4)$$

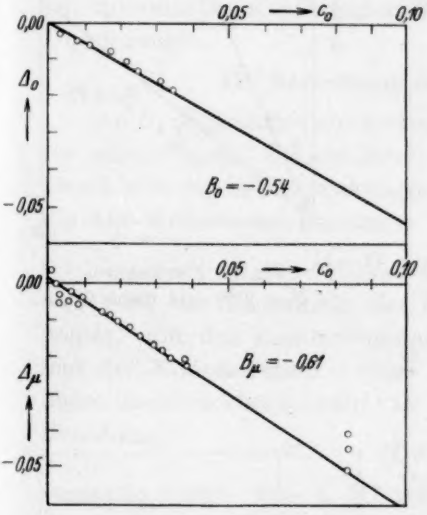


Fig. 2. Kaliumfluorid.

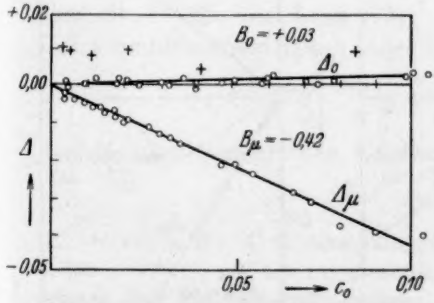


Fig. 3. Kaliumjodat. ○ Eigene Messungen. + Messungen von R. E. HALL und HARKINS (J. Amer. chem. Soc. **38** (1920) 2658) und von H. JAHN (Z. physik. Chem. **59** (1907) 31).

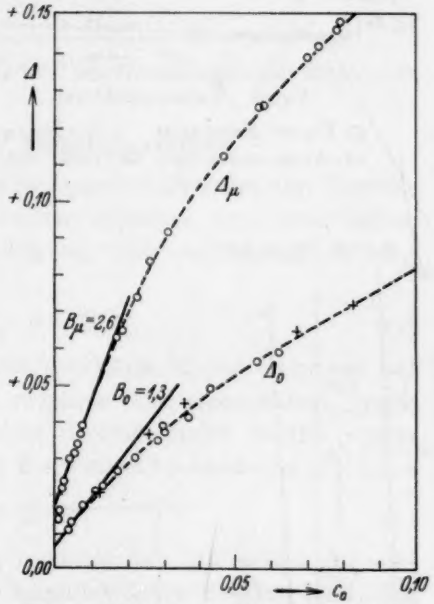


Fig. 4. Jodsäure. ○ Eigene Messungen. + E. ABEL (Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 112).

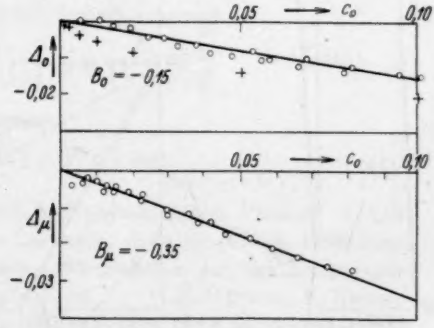


Fig. 5. Kaliumchlorat. ○ Eigene Messungen. + SCATCHARD (J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 805.

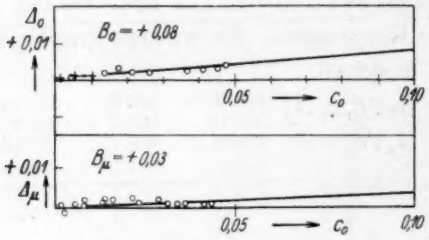


Fig. 6. Kaliumperchlorat.
○ Eigene Messungen. + SCATCHARD (J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 805).

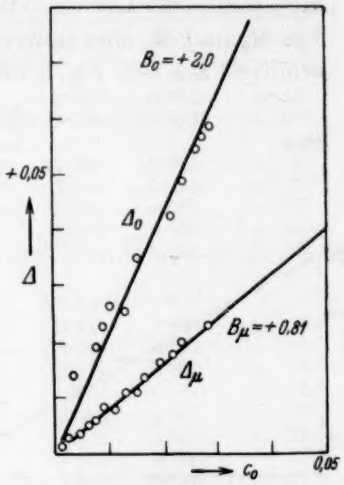


Fig. 7. Pikrinsäure.
$B_0 = 2{\cdot}18$ und nicht $2{\cdot}0$.

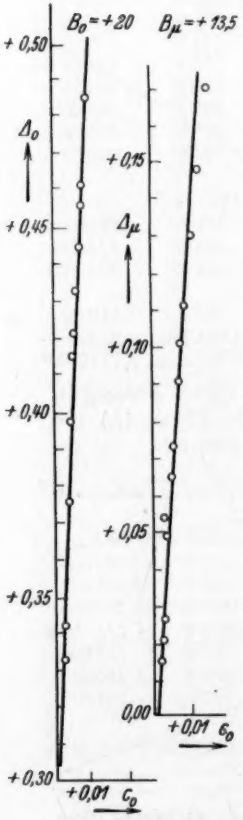


Fig. 10.
Methylenblau.

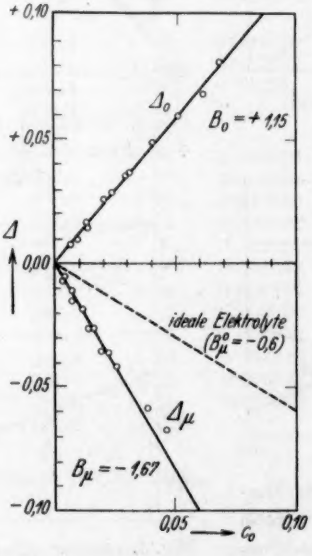


Fig. 8.
Natriumpikrat.

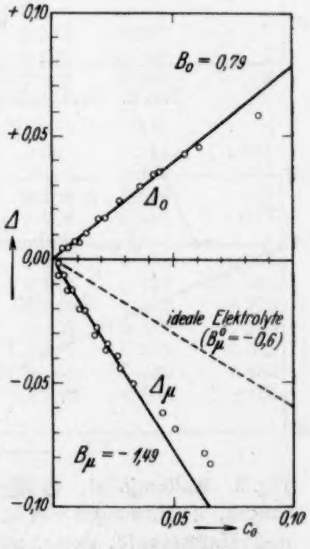


Fig. 9.
Natriumdinitrophenolat.

gegen c_0 aufgetragen sind. Mit Ausnahme der Jodsäure (Fig. 4) ergeben sich für $c_0 \leqq 0{\cdot}05$ bzw. bis zur Sättigungskonzentration gerade Linien, deren Neigung gleich den Koeffizienten B ist entsprechend

$$\frac{1-f_0-A_0\sqrt{c_0}}{c_0}=\frac{\Delta_0}{c_0}=B_0+\cdots \tag{5}$$

und

$$\frac{1-f_\mu-A_\mu\sqrt{c_0}}{c_0}=\frac{\Delta_\mu}{c_0}=B_\mu+\cdots . \tag{6}$$

Die individuellen Koeffizienten B liefern die Grundlagen der folgenden Überlegungen.

III. Berechnung der Assoziationsgrade.

An B_0 ist zunächst aus thermodynamischen Gründen eine Korrektur anzubringen. Bekanntlich[1]) besteht zwischen dem osmotischen Druck und der Gefrierpunktserniedrigung einer verdünnten[2]) Lösung die VAN 'T HOFFsche Beziehung

$$\Pi=Q_{sm}\cdot\varrho_0\cdot\Delta T/M_0' T, \tag{7}$$

wobei M_0' das Molgewicht des Lösungsmittels in der Gasphase bedeutet. Für den Zusammenhang zwischen dem osmotischen Druck und der Konzentration c eines nicht dissoziierenden Stoffes wurde bisher meist die ebenfalls auf VAN 'T HOFF zurückgehende empirische Beziehung

$$\Pi=c\cdot R\cdot T \tag{8}$$

zugrunde gelegt. Wie E. HÜCKEL[3]) gezeigt hat, gilt jedoch für verdünnte Lösungen, die frei von intermolekularen Kräften sind, der Ausdruck[4])

$$\Pi=cRT[1+V_1^0 c/1000+\cdots] \tag{8a}$$

[loc. cit., S. 763, Gleichung (73)]. Aus (7) und (8a) folgt für die molare Gefrierpunktserniedrigung einer kräftefreien Lösung

$$\frac{\Delta T}{c}=\frac{M_0' RT^2}{Q_{sm}\cdot\varrho_0}\left(1+\frac{V_1^0 c}{1000}\right)\equiv E_0\left(1+\frac{V_1^0 c}{1000}\right) \tag{9}$$

und für den osmotischen Koeffizienten

$$f_0=\Delta T/c \quad E_0=1+V_1^0 c/1000. \tag{10}$$

[1]) Vgl. z. B.: A. EUCKEN, Grundriß der physikalischen Chemie. 4. Aufl. S. 288. [2]) (7) gilt nur für verdünnte Lösungen, denn sie enthält die Voraussetzung, daß die Verdampfungswärme des Lösungsmittels aus der Lösung derjenigen aus dem reinen Lösungsmittel gleich ist. [3]) E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. **42** (1936) 753. [4]) Der obere Index bezeichnet die Komponente, die in großem Überschuß vorhanden ist, der untere Index bezeichnet die Komponente, auf die sich das Symbol bezieht. Also bedeutet z. B. V_1^0 das Molvolumen des gelösten Stoffes in verdünnter Lösung.

Auch bei Lösungen, die keine intermolekularen Kräfte zwischen den gelösten Teilen aufweisen, ist also $f_0 \neq 1$, und die Größe $(1-f_0)$ fällt linear mit der Konzentration. Die Neigung beträgt

$$\frac{1-f_0}{c} = -\frac{V_1^0}{1000}. \tag{11}$$

Es ist also immer das lineare Glied des osmotischen Koeffizienten für das Molvolumen des gelösten Stoffes zu korrigieren, wenn es ein Maß für die intermolekularen Kräfte bilden soll, d. h. es ist die Größe

$$B_0^* \equiv B_0 + V_1^0/1000 \tag{12}$$

der Berechnung zugrunde zu legen.

Das Molvolumen $V_1^0/1000$ wird aus dem Molgewicht des gelösten Stoffes in der Lösung und aus der Dichte der Lösung wie folgt berechnet. Zunächst gilt definitionsgemäß

$$\varrho = (m_0 + m_1)/v. \tag{13}$$

Da es sich um verdünnte Lösungen handelt, können die partiellen Molvolumina als Konstanten behandelt werden, d. h. es gilt

$$v = n_1 V_1^0 + n_0 V_0^0. \tag{14}$$

Aus (13) und (14) folgt

$$V_1^0 = \frac{m_0}{n_1 \varrho_0}\left(\frac{\varrho_0 + \varrho_0 m_1/m_0}{\varrho} - \frac{\varrho_0 n_0 V_0^0}{m_0}\right). \tag{15}$$

Mit genügender Näherung kann man setzen

$$m_0/n_1\varrho_0 \approx m/n_1\varrho = v/n_1 = 1000/c,$$

ferner ist

$$\varrho_0 n_0 V_0^0/M_0 = 1,$$

und man erhält

$$\frac{V_1^0}{1000} = \frac{M_1}{1000\,\varrho} - \frac{\varrho - \varrho_0}{\varrho \cdot c}. \tag{16}$$

Diese Werte sind in Tabelle 3 aufgeführt. Da die Assoziation zu Doppelionen immer verhältnismäßig geringfügig ist, kann für M_1 mit genügender Genauigkeit das einfache Molgewicht des Salzes eingesetzt werden. Da außerdem die ganze Korrektur wegen der geringen Versuchskonzentrationen fast immer innerhalb der Fehlergrenze von B_0 liegt, genügen rohe Dichtemessungen mit der MOHRschen Waage.

Aus den Koeffizienten B sind nun die zwischen den Ionen wirksamen VAN DER WAALSschen Kräfte zu ermitteln, d. h. diejenigen Kräfte, die bei nicht geladenen Molekeln die gesamte intermolekulare Wechselwirkung, bei Ionen jedoch nur eine Komponente der Gesamtkräfte darstellen. Diese Komponente ergibt sich, wenn man

Tabelle 3. Molvolumina.

	M	c	ϱ	$\frac{\varrho-\varrho_0}{\varrho\cdot c}$	$\frac{M_1}{1000\varrho_0}-\frac{\varrho-\varrho_0}{\varrho\cdot c}=\frac{V_1^0}{1000}$
KF	58·10	0·043	1·002	0·05	0·058 − 0·05 = 0·01
		0·022	1·001	0·05	
KJO_3 . . .	214·02	0·102	1·020	0·20	0·21 − 0·20 = 0·01
		0·051	1·010	0·20	
		0·011	1·002	0·20	
$KClO_3$ . . .	122·56	0·108	1·008	0·07	0·12 − 0·07 = 0·05
		0·054	1·003	0·06	
		0·027	1·002	0·07	
HJO_3 . . .	175·93	0·103	1·016	0·16	0·18 − 0·16 = 0·02
		0·051	1·007	0·14	
		0·026	1·002	0·11	
HPi	229·05	0·022	1·002	0·10	0·23 − 0·10 = 0·13
		0·011	1·001	0·10	
NaPi	251·04	0·075	1·009	0·12	0·25 − 0·12 = 0·13
		0·038	1·005	0·13	
Na-Din.phen.	206·40	0·033	1·005	0·15	0·21 − 0·15 = 0·06
		0·027	1·004	0·15	
		0·016	1·002	0·10	
$KClO_4$ . . .	138·56	0·042	1·004	0·10	0·14 − 0·10 = 0·04
		0·021	1·002	0·10	
Me-Blau . .	319·89	0·010	1·002	0·20	0·30 − 0·20 = 0·10

von den durch die Koeffizienten f_0 und f_μ repräsentierten Gesamtkräften die elektrostatische Wechselwirkung der starr gedachten kugelsymmetrischen Ionen abzieht. Da die elektrostatische Wechselwirkung der Ionenladungen theoretisch bisher nur für den Grenzfall verschwindender Konzentration bekannt ist, wird sie im folgenden empirisch eliminiert, d. h. die hier untersuchten Elektrolyte werden mit solchen verglichen, bei denen innerhalb der Meßgenauigkeit VAN DER WAALSsche Kräfte nicht zutage treten, und die im folgenden als „ideale Elektrolyte" bezeichnet werden. Wie frühere Messungen von LANGE[1]) ergeben haben, ist dies bei den Alkalihalogeniden, jedenfalls bei den Jodiden und Chloriden des Lithiums, Kaliums und Caesiums und, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, auch beim Kaliumfluorid der Fall. Stellt man die Meßergebnisse auch bei diesen Elektrolyten in der Form (1) und (2) dar, so ergibt sich

$$B_{0\,\mathrm{id.}} = B_{\mu\,\mathrm{id.}} \equiv B^0_{0\mu} = -0{\cdot}6 \pm 0{\cdot}2. \qquad (17)$$

Dieser Wert wird als Standardwert für den „idealen Elektrolyten" angesehen, und die Abweichungen davon bei den jetzt untersuchten Elektrolyten werden im folgenden diskutiert.

[1]) J. LANGE, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 193.

Als Maß[1]) der VAN DER WAALSschen Kräfte wird derjenige Bruchteil aller Ionen angesehen, der zu Doppelionen oder zu Ionenpaaren assoziiert sein müßte, um bei idealem Verhalten aller Teilchen die beobachteten Werte B_0 und B_μ hervorzurufen. Unter Doppelionen werden Gebilde verstanden, die durch Assoziation zweier gleichgeladener Ionen entstehen. Der hierauf bezügliche Assoziationsgrad δ stellt also ein Maß für die zwischen gleichgeladenen Ionen wirksamen VAN DER WAALSschen Kräfte dar. Unter Ionenpaaren werden Gebilde verstanden, die durch Assoziation zweier entgegengesetzt geladener Ionen entstehen. Auf diesen Vorgang bezieht sich der Assoziationsgrad γ. — Aus diesen Definitionen ergeben sich die folgenden Ansätze:

Die Gefrierpunktsmessungen liefern nach Korrektur für das Molvolumen bei den vorliegenden Elektrolyten:

$$1-f_0 = A_0\sqrt{c_0} + B_0^* c_0 \tag{18}$$

und bei den Alkalihalogeniden als Typ des idealen Elektrolyten

$$(1-f_0)_{\text{id.}} = A_0\sqrt{c_0} + B_{0\mu}^0 c_0. \tag{19}$$

Auf VAN DER WAALSsche Kräfte zurückzuführen ist daher der Ausdruck

$$(1-f_0)-(1-f_0)_{\text{id.}} \equiv 1-f_0' = (B_0^* - B_{0\mu}^0)c_0 \equiv b_0 c_0. \tag{20}$$

Analog ergeben die Leitfähigkeitsmessungen

$$1-f_\mu = A_\mu\sqrt{c_0} + B_\mu c_0, \tag{21}$$

$$(1-f_\mu)_{\text{id.}} = A_\mu\sqrt{c_0} + B_{0\mu}^0 c_0, \tag{22}$$

$$(1-f_\mu)-(1-f_\mu)_{\text{id.}} \equiv 1-f_\mu' = (B_\mu - B_{0\mu}^0)c_0 \equiv b_\mu c_0. \tag{23}$$

Bezeichnet man die Kationen mit K, die Anionen mit A, die positiven Doppelionen mit K_2, die negativen mit A_2, die Ionenpaare mit KA, so ergibt sich

$$c_K + 2\,c_{K_2} + c_{KA} = c_0, \tag{24}$$

$$c_A + 2\,c_{A_2} + c_{KA} = c_0, \tag{25}$$

$$c_{KA}/c_0 \equiv \gamma, \tag{26}$$

$$\frac{2\,c_{K_2} + 2\,c_{A_2}}{c_0} \equiv \delta \left(= \frac{2c_{gr_2}}{c_0} \text{ s. S. 346 oben} \right). \tag{27}$$

[1]) Es sei hervorgehoben, daß die Begriffe „Ionenpaar" und „Doppelion" nur als Rechengrößen eingeführt werden und daß damit nichts über die spezielle Wirkungsweise der interionischen Kräfte gesagt sein soll (vgl. S. 332 oben). Wie sich am Schluß ergibt, ist es für die Ergebnisse der folgenden Berechnung innerhalb gewisser Grenzen ganz gleichgültig, wie man sich die Wirkungsweise der VAN DER WAALSschen Kräfte vorstellt, z. B. ob die Bildung von Doppel- oder Mehrfachionen — letzteres eventuell unter Beteiligung entgegengesetzt geladener Ionen — annimmt, oder ob man überhaupt nicht mit der Bildung von definierten Komplexen rechnet.

Drückt man die Verminderung des osmotischen Druckes durch die äquivalente Verminderung der Teilchenzahlen aus, so ergibt sich

$$\frac{c_K + c_A + c_{K_2} + c_{A_2} + c_{KA}}{2\,c_0} = f_0' \tag{28}$$

und entsprechend für den Leitfähigkeitskoeffizienten

$$\frac{c_K \Lambda_K + c_A \Lambda_A + c_{A_2} \Lambda_{A_2} + c_{K_2} \Lambda_{K_2} + c_{KA} \Lambda_{KA}}{c_0 (\Lambda_K + \Lambda_A)} = f_\mu'. \tag{29}$$

Wir setzen ferner

$$\Lambda_{K_2} = (1 + \varphi_K)\, 2\Lambda_K, \tag{30}$$

$$\Lambda_{A_2} = (1 + \varphi_A)\, 2\Lambda_A, \tag{31}$$

$$\Lambda_{KA} = 0, \tag{32}$$

wobei die $\varphi_i = 0$ werden, wenn die Äquivalentleitfähigkeit des Doppelions gleich der des Einfachions ist, die Leitfähigkeit also durch die Bildung von Doppelionen nicht beeinflußt wird.

Damit wird aus (29)

$$f_\mu' = \frac{(c_K + 2\,c_{K_2})\Lambda_K + (c_A + 2\,c_{A_2})\Lambda_A}{c_0 (\Lambda_K + \Lambda_A)} + \frac{2\,c_{K_2}\varphi_K \Lambda_K + 2\,c_{A_2}\varphi_A \Lambda_A}{c_0 (\Lambda_K + \Lambda_A)}. \tag{29a}$$

Nun ist nach (24) und (25)

$$c_K + 2\,c_{K_2} = c_A + 2\,c_{A_2} = c_0 - c_{KA}.$$

Ferner setzen wir zur Abkürzung

$$\frac{2\,c_{K_2}\varphi_K \Lambda_K + 2\,c_{A_2}\varphi_A \Lambda_A}{c_0 (\Lambda_K + \Lambda_A)} = \psi. \tag{31a}$$

Damit wird aus (29a)

$$f_\mu' = 1 - \frac{c_{KA}}{c_0} + \psi \tag{33}$$

oder mit (23) und (26)

$$\gamma/c_0 = b_\mu + \psi/c_0. \tag{34}$$

Aus (24) und (25) folgt

$$c_K + c_A = 2\,c_0 - (2\,c_{K_2} + 2\,c_{A_2} + 2\,c_{KA}), \tag{35}$$

hiermit folgt aus (28)

$$1 - f_0' = \frac{c_{K_2} + c_{A_2} + c_{KA}}{2\,c_0}, \tag{36}$$

und mit (26) und (27) ergibt sich

$$\frac{\delta}{c_0} = 4\,\frac{1 - f_0'}{c_0} - 2\,\frac{\gamma}{c_0} \tag{37}$$

oder mit (20) und (34)

$$\frac{\delta}{c_0} = 4\,b_0 - 2\,b_\mu - 2\,\frac{\psi}{c_0}. \tag{38}$$

Das experimentelle Material ist, wie gesagt, so ausgewählt, daß ein Ion immer ein Edelion und verhältnismäßig klein ist und keine Doppel-

ionen bildet. Die Bildung von Doppelionen beschränkt sich also auf das große Ion, das sowohl Kation wie Anion sein kann (Jodat, Pikrat, Methylenblau usw.). Wenn man demgemäß in (27) und (31a) die Indices K und A durch gr und kl ersetzt, so erhält man mit $c_{kl_2}=0$ an Stelle von (31a)

$$\psi = \varphi_{gr} \cdot \frac{\Lambda_{gr}}{\Lambda_{gr}+\Lambda_{kl}} \cdot \frac{2\,c_{gr_2}}{c_0}$$

oder mit (27) und

$$\frac{\Lambda_{gr}}{\Lambda_{gr}+\Lambda_{kl}} \equiv u_{gr} \tag{39}$$

$$\psi = \delta \cdot \varphi_{gr} \cdot u_{gr}\,. \tag{40}$$

Damit wird aus (38)

$$\delta = \frac{1}{1+2\,\varphi_{gr}u_{gr}}\,(4\,b_0 - 2\,b_u)\,c_0 \tag{41}$$

und aus (34)

$$\gamma = b_u c_0 + \delta \cdot \varphi_{gr} \cdot u_{gr}\,. \tag{42}$$

Berechnung von φ:

Die Definitionsgleichungen (30) und (31) lauten mit der neuen Indizierung

$$\Lambda_{gr_2} = (1+\varphi_{gr})\,2\,\Lambda_{gr}\,.$$

Hierfür schreiben wir

$$\varphi = \frac{\Lambda^0_{gr_2}}{2\,\Lambda^0_{gr}} \cdot \frac{\Lambda_{gr_2}}{\Lambda^0_{gr_2}} \cdot \frac{\Lambda^0_{gr}}{\Lambda_{gr}} - 1\,, \tag{43}$$

und erhalten drei Faktoren, die einzeln diskutiert werden können. Für φ_{gr} schreiben wir von nun ab einfach φ.

Nun ist die molare Leitfähigkeit eines Ions i bei verschwindender Konzentration

$$\Lambda^0_i = K \cdot z_i^2/r_i\,, \tag{44}$$

also ist

$$\frac{\Lambda^0_{gr_2}}{2\,\Lambda^0_{gr}} = \frac{z^2_{gr_2}}{2\,z^2_{gr}} \cdot \frac{r_{gr}}{r_{gr_2}} \tag{45}$$

und mit $z_{gr_2}=\pm 2$, und $z_{gr}=\pm 1$

$$\Lambda^0_{gr_2}/2\,\Lambda^0_{gr} = 2\,r_{gr}/r_{gr_2}\,. \tag{46}$$

Die Berechnung von $\Lambda_{gr_2}/\Lambda^0_{gr_2}$ kommt darauf hinaus, die Beweglichkeit eines Ions 3, das in kleinen Mengen einem Elektrolyten mit den Ionen 1 und 2 zugesetzt ist, in Abhängigkeit von der Konzentration des Elektrolyten 1, 2 zu berechnen, eine Aufgabe, die von Bennewitz, Wagner und Küchler[1]) gelöst ist. Deren Gleichung [17] lautet mit den hier benutzten Symbolen

$$\frac{\Lambda_{gr_2}}{|z_{gr_2}|} = \frac{\Lambda^0_{gr_2}}{|z_{gr_2}|} + \frac{\Lambda^0_{gr_2} \cdot \varkappa \cdot e_0^2 \cdot z_{gr} \cdot z_{kl}}{3\,\varepsilon k T\,|z_{gr_2}|}\left(\frac{\beta_1}{1+\beta_0} + \frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}\right) - \frac{e_0 \cdot z_{gr_2} \cdot \varkappa \cdot 96\,500}{6\,\pi\,\eta_0 \cdot 300} \quad [17]$$

oder

$$\frac{\Lambda_{gr_2}}{\Lambda^0_{gr_2}} = 1 + \frac{e_0^2 \cdot \varkappa \cdot z_{gr} \cdot z_{kl}}{3\,\varepsilon k T}\left(\frac{\beta_1}{1+\beta_0} + \frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}\right) - \frac{e_0 \cdot \varkappa \cdot 96\,500}{6\,\pi\,\eta_0 \cdot 300} \cdot \frac{z^2_{gr_2}}{\Lambda^0_{gr_2}}\,. \tag{47}$$

[1]) K. Bennewitz, C. Wagner und K. Küchler, Physik. Z. **30** (1929) 623.

Nun ist nach (45) $$\frac{A^0_{gr_2}}{z^2_{gr_2}} = \frac{A^0_{gr}}{z^2_{gr}} \cdot \frac{r_{gr}}{r_{gr_2}}.$$

Damit wird aus (47)

$$\frac{A_{gr_2}}{A^0_{gr_2}} = 1 + \frac{e_0^2 \cdot \varkappa \cdot z_{gr} \cdot z_{kl}}{3\varepsilon kT}\left(\frac{\beta_1}{1+\beta_0} + \frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}\right) - \frac{e_0 \cdot \varkappa \cdot 96\,500}{6\pi\eta_0 \cdot 300} \cdot \frac{z^2_{gr}}{A^0_{gr_2}} \cdot \frac{r_{gr_2}}{r_{gr}}. \quad (48)$$

Mit den S. 330 angegebenen Zahlenwerten erhält man für wässerige Lösungen bei 0° C

$$\frac{A_{gr_2}}{A^0_{gr_2}} = 1 - \left[0{\cdot}742\left(\frac{\beta_1}{1+\beta_0} + \frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}\right) + \frac{14{\cdot}68}{A^0_{gr}} \cdot \frac{r_{gr_2}}{r_{gr}}\right]\sqrt{c_0}. \quad (49)$$

Für die Konzentrationsabhängigkeit eines Ions i eines 1-1-wertigen Elektrolyten gilt die bekannte[1]) Onsagersche Gleichung, die mit den hier benutzten Symbolen und Zahlenwerten lautet:

$$\frac{A_{gr}}{A^0_{gr}} = 1 - \left[0{\cdot}219 + \frac{14{\cdot}68}{A^0_{gr}}\right]\sqrt{c_0}. \quad (50)$$

Durch Einsetzen von (46), (49), (50) in (43) erhält man

$$q = 2 \cdot \frac{r_{gr}}{r_{gr_2}} \cdot \frac{1 - \left[0{\cdot}742\left(\frac{\beta_1}{1+\beta_0} + \frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}\right) + \frac{14{\cdot}68}{A^0_{gr}} \cdot \frac{r_{gr_2}}{r_{gr}}\right]\sqrt{c_0}}{1 - \left[0{\cdot}219 + \frac{14{\cdot}68}{A^0_{gr}}\right]\sqrt{c_0}} - 1. \quad (51)$$

Zur Auswertung von (51) muß noch die Funktion

$$\frac{\beta_1}{1+\beta_0} + \frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}$$

berechnet werden. Die Größen α und β sind bei Bennewitz, Wagner und Küchler durch deren Gleichungen [4b] und [8c bis e] definiert. Für die dort auftretenden reziproken Reibungskonstanten ω_i kann man unter Benutzung des Stokesschen Gesetzes setzen K/r_i. Die Indizierung lautet, wenn man an Kationenassoziation denkt,

$$z_1 = z_{gr} = +1;\ z_2 = z_{kl} = -1;\ z_3 = z_{gr_2} = +2;\ \omega_1 = \frac{K}{r_{gr}};\ \omega_2 = \frac{K}{r_{kl}};\ \omega_3 = \frac{K}{r_{gr_2}}$$

oder, wenn man an Anionenassoziation denkt,

$$z_1 = z_{kl} = +1;\ z_2 = z_{gr} = -1;\ z_3 = z_{gr_2} = -2;\ \omega_1 = \frac{K}{r_{kl}};\ \omega_2 = \frac{K}{r_{gr}};\ \omega_3 = \frac{K}{r_{gr_2}}.$$

Man erhält in beiden Fällen

$$\alpha^2 = \frac{\frac{1}{r_{gr}} + \frac{1}{r_{kl}}}{2\left(\frac{1}{r_{gr}} + \frac{1}{r_{kl}}\right)} = \frac{1}{2};\quad \alpha = 0{\cdot}708, \quad (52)$$

[1]) Vgl.: L. Ebert, Handbuch der Experimentalphysik XII/1. Leipzig 1932. S. 131, Gleichung (20b).

$$\beta_0^2 = \left(\frac{1}{1 + \frac{r_{gr}}{r_{gr_2}}} + \frac{1}{1 + \frac{r_{kl}}{r_{gr}} \cdot \frac{r_{gr}}{r_{gr_2}}} \right) \cdot \frac{1}{2}, \tag{53}$$

$$\beta_1 = \frac{1 + 3\,\frac{r_{kl}}{r_{gr}} \cdot \frac{r_{gr}}{r_{gr_2}}}{1 + \frac{r_{kl}}{r_{gr}} \cdot \frac{r_{gr}}{r_{gr_2}}} - \frac{1 - \frac{r_{gr}}{r_{gr_2}}}{1 + \frac{r_{gr}}{r_{gr_2}}}, \tag{54}$$

$$\beta_2 = \frac{1}{\frac{r_{gr_2}}{r_{gr}} + 1} - \frac{1}{\frac{r_{gr_2}}{r_{gr}} \cdot \frac{r_{gr}}{r_{kl}} + 1}. \tag{55}$$

Die Funktion $\frac{\beta_1}{1+\beta_0} + \frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}$ ist in Fig. 11 für verschiedene Werte von r_{gr}/r_{kl} dargestellt, und zwar wurde als unabhängige Variable an Stelle von r_{gr}/r_{kl} die Überführungszahl des großen Ions $u_{gr} = \frac{1}{1 + r_{gr}/r_{kl}}$ gewählt. Wie die graphische Analyse ergibt, läßt sich die Funktion in dem dargestellten Bereich mit genügender Näherung darstellen durch

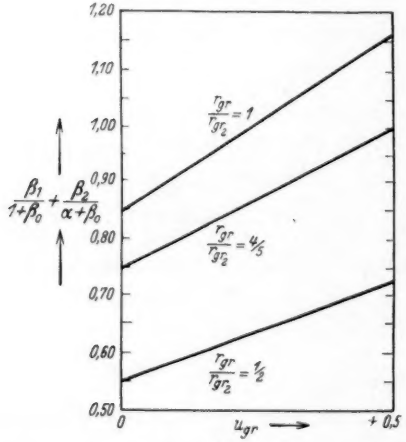


Fig. 11. Berechnet nach (52) bis (55).

$$\left.\begin{aligned} \frac{\beta_1}{1+\beta_0} + \frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0} \\ = 0{\cdot}26 + 0{\cdot}61\, r_{gr}/r_{gr_2} \\ + 0{\cdot}10\, u_{gr} \\ + 0{\cdot}55\, u_{gr} \cdot r_{gr}/r_{gr_2}. \end{aligned}\right\} \tag{56}$$

Damit wird aus (51)

$$\varphi = 2 \cdot \frac{r_{gr}}{r_{gr_2}} \cdot \frac{1 - \left[0{\cdot}193 + 0{\cdot}452\,\frac{r_{gr}}{r_{gr_2}} + 0{\cdot}074\,u + 0{\cdot}408\,u_{gr} \cdot \frac{r_{gr}}{r_{gr_2}} + \frac{14{\cdot}68}{A_{gr}^0} \cdot \frac{r_{gr_2}}{r_{gr}} \right] \sqrt{c_0}}{1 - \left[0{\cdot}219 + \frac{14{\cdot}68}{A_{gr}^0} \right] \sqrt{c_0}} - 1. \tag{57}$$

Von den verschiedenen Parametern sind alle bis auf r_{gr}/r_{gr_2} in jedem Falle meßbar. Setzt man als nächstliegend voraus, daß sich zwei kugelförmige Einzelionen unter Erhaltung ihres Gesamtvolumens zu einer neuen Kugel vereinigen, so erhält man

$$r_{gr}/r_{gr_2} = 1/\sqrt[3]{2} \approx 0{\cdot}8\,. \tag{58}$$

Mit (58) wird aus (57)

$$\varphi = 0{\cdot}60 - \frac{0{\cdot}54 + 5{\cdot}9/A_{gr}^0 + 0{\cdot}64\,u_{gr}}{1/\sqrt{c_0} - (0{\cdot}22 + 14{\cdot}7/A_{gr}^0)}. \tag{59}$$

Mit (41), (42) und (59) können die Assoziationsgrade δ und γ aus den Versuchsdaten in Abhängigkeit von der Konzentration c_0 berechnet werden. Die Funktion φ ist in Fig. 12 für verschiedene praktisch vorkommende Wertepaare von Λ^0_{gr} und u_{gr} gegen c_0 aufgetragen. Bei größeren Konzentrationen ist sie ziemlich stark und überdies individuell verschieden von c_0 abhängig. Da (59) wegen seiner Herleitung aus den elektrostatischen Grenzgesetzen (48) und (49)

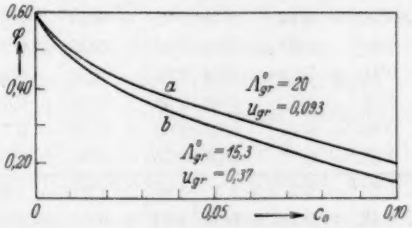


Fig. 12. Berechnet nach (59) für extreme Wertepaare Λ^0_{gr}, u_{gr}. Kurve a = Jodsäure. Kurve b = Natriumpikrat.

ohnehin nur für kleine Konzentrationen gilt, soll seine Anwendung und die folgende Diskussion zunächst[1]) auf Konzentrationen $c_0 \leqq 0{\cdot}01$ beschränkt werden, zumal die Messungen in diesem Gebiet genügend sicher sind. Wie Fig. 12 zeigt, spielen die individuellen Unterschiede von φ in diesem Gebiet noch keine Rolle, und man erhält den für alle Elektrolyte gültigen Ausdruck

$$\varphi_{0{\cdot}01} = 0{\cdot}48 \pm 0{\cdot}02. \qquad (60)$$

Mit (60) und (41), (42) sind die Zahlen in den Spalten 8 und 9 von Tabelle 4 (S. 350) berechnet worden.

IV. Diskussion der Ergebnisse.

In (60) steckt der Ansatz (58) für das Größenverhältnis des Doppelions zum Einfachion. Wenn dieser Ansatz an sich auch naheliegend ist, so beruht er doch auf speziellen Vorstellungen von der Wirkungsweise der VAN DER WAALSschen Kräfte, nämlich erstens,

[1]) Wie in Abschnitt IV gezeigt wird, beträgt die Fehlergrenze für δ und γ etwa $\pm 0{\cdot}3\%$ absolut. Wie eine Überschlagsrechnung ergibt, kann in Anbetracht dieses Fehlers (60) für Konzentrationen $c_0 \leqq 0{\cdot}05$ verwendet werden, so daß eine detaillierte Berechnung aus (59) auch für höhere Konzentrationen als 0·01 norm. überflüssig wird. Innerhalb der angegebenen Fehlergrenze steigen also die δ und γ bis zur Konzentration von 0·05 norm. linear mit der Konzentration an.

Tabelle 4. Assoziationsgrade δ von gleich geladenen und γ von entgegengesetzt geladenen Ionen.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Substanz	u_{gr}	B_u	b_u	B_0	$\frac{V_1^0}{1000}$	b_0	$c_0 = 0{\cdot}01$			
							$\varphi = 0{\cdot}48$		$\varphi = 0$	
							$100\,\delta$	$100\,\gamma$	$100\,\delta$	$100\,\gamma$
LiCl	0·3	− 0·74	− 0·14	− 0·65	0·01	− 0·04	+ 0·1	− 0·1	+ 0·1	− 0·1
LiJ	0·3	− 0·92	− 0·32	− 0·85	0·02	− 0·23	− 0·2	− 0·3	− 0·3	− 0·3
KF	0·6	− 0·61	− 0·01	− 0·54	0·01	+ 0·07	+ 0·2	± 0·0	+ 0·3	± 0·0
KCl	0·5	− 0·46	+ 0·14	− 0·64	0·01	− 0·03	− 0·3	+ 0·1	− 0·4	+ 0·1
KJ	0·5	− 0·76	− 0·12	− 0·64	0·04	± 0·00	+ 0·2	− 0·1	+ 0·2	− 0·1
CsCl	0·5	− 0·49	+ 0·11	− 0·35	0·03	+ 0·28	+ 0·7	+ 0·2	+ 0·9	+ 0·1
CsJ	0·5	− 0·53	+ 0·07	− 0·59	0·05	+ 0·05	± 0·0	+ 0·1	+ 0·1	+ 0·1
HJO_3	0·093	+ 2·6	+ 3·2	+ 1·3	0·02	+ 1·92	+ 1·2	+ 3·3	+ 1·3	+ 3·2
KJO_3	0·33	− 0·42	+ 0·18	+ 0·03	0·01	+ 0·64	+ 1·7	+ 0·5	+ 2·2	+ 0·2
$KClO_3$	0·47	− 0·35	+ 0·25	− 0·15	0·05	+ 0·50	+ 1·2	+ 0·5	+ 1·5	+ 0·3
$KClO_4$	0·48	+ 0·03	+ 0·63	+ 0·08	0·04	+ 0·72	+ 1·3	+ 0·9	+ 1·6	+ 0·6
HPi	0·063	+ 0·81	+ 1·41	+ 2·18	0·13	+ 2·91	+ 8·3	+ 1·7	+ 8·8	+ 1·4
NaPi	0·37	− 1·67	− 1·07	+ 1·15	0·13	+ 1·88	+ 7·2	+ 0·2	+ 9·7	− 1·1
Na-Din.phen.	0·37	− 1·49	− 0·89	+ 0·79	0·06	+ 1·45	+ 5·7	+ 0·1	+ 7·6	− 0·9
Me-Blau . . .	0·32	+13·5	+14·1	+ 20	0·10	+20·7	+40·1	+20·1	+52·1	+14·1

Spalte 2: Berechnet aus den f^0-Werten der Tabelle 1 und denen von EBERT (Handbuch der Experimentalphysik XII/1, S. 378). — Spalte 3 und 5: Entnommen aus den Fig. 2 bis 10 (für die Alkalihalogenide bis auf *KF* aus der Arbeit von LANGE, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 193, Tabelle 1, S. 194). — Spalte 6: Entnommen aus Tabelle 3. — Spalte 4 und 7: berechnet nach (20) bzw. (23). — Spalte 8 bis 9: berechnet nach (41) und (42) mit (60). — Spalte 10 bis 11: berechnet nach (41) und (42) mit $\varphi = 0$ (siehe S. 351).

daß sich überhaupt definierte Polymerisationsprodukte bilden, und zweitens, daß es gerade Dimere sind. Diese Frage ist in letzter Zeit besonders von SCHEIBE[1]) und Mitarbeitern durch Messung der optischen Absorption im sichtbaren Gebiet an Farbstoffionen mit besonders hohen VAN DER WAALSschen Koeffizienten wie den Carbocyaninen und den Pseudo-iso-cyaninen untersucht worden. Als Folge der VAN DER WAALSschen Kräfte treten Absorptionsbanden auf, die definierten Polymerisationskomplexen zuzuordnen sind, und zwar sind neben dem Dimeren auch höhere Polymere deutlich nachweisbar. Wenn man diesen Befund verallgemeinert, so sind die Voraussetzungen für einen Ansatz nach Art von (58) gegeben. Auch für die Bildung

[1]) G. SCHEIBE, Kolloid-Z. **82** (1938) 1; dort auch frühere Literatur.

höherer Polymere dürfte der Zahlenwert von (60) annährend richtig sein, sofern man an der Voraussetzung festhält, daß die Polymerisation unter Erhaltung des Gesamtvolumens zu kugelförmigen Produkten führt. Um zu zeigen, in welchem Maße die Zahlen δ und γ von irgendwelchen Vorstellungen über die Wirkungsweise der VAN DER WAALSschen Kräfte abhängen, sind sie zum Vergleich in den Spalten 10 und 11 von Tabelle 4 unter der Voraussetzung $\varphi = 0$ berechnet. Die VAN DER WAALSsche Kopplung zwischen den gleichgeladenen Ionen soll also jetzt so lose sein, daß deren Äquivalentleitfähigkeit dadurch gar nicht beeinflußt wird. Wie der Vergleich der Spalten 8 und 10 bzw. 9 und 11 zeigt, weichen die entsprechenden δ- und γ-Werte um etwa $\pm 0{\cdot}3\,\%$ absolut voneinander ab, wenn man von den drei letzten Elektrolyten zunächst absieht.

Diese Differenzen sind von der gleichen Größe wie die Fehler, die aus der Unsicherheit von $B^0_{0\mu}$ folgen (17). Wieviel die Schwankungen in B_0 und B_μ bei „idealen Elektrolyten" (wegen der verschiedenen Ionengrößen) in den hier interessierenden δ und γ ausmachen, sieht man aus den ersten 7 Zeilen von Tabelle 4, in denen die Alkalihalogenide[1]) aufgeführt sind. Die Assoziationsgrade δ sowohl wie γ sind mit Ausnahme von δ_{CsCl} innerhalb $\pm 0{\cdot}3\,\%$ gleich Null, und damit ist die Größe der Fehler, soweit sie aus (17) stammen, gegeben. Im Hinblick auf diese Fehlergrenze ist es also für die Berechnung der VAN DER WAALSschen Kräfte bei den bisher erwähnten Elektrolyten unerheblich, ob sie zur Bildung von definierten Assoziationskomplexen führen oder nicht, und damit wäre diese Alternative aus dem vorliegenden Material auch nicht zu entscheiden.

Indessen sind die γ-Werte von Natriumpikrat und Natriumdinitrophenolat zu beachten. Mit $\varphi = 0$ ergeben sich hier negative Werte für γ, die etwa um das dreifache außerhalb der Fehlergrenze liegen. Dieser Befund ist besonders geeignet, die bisherigen Überlegungen noch einmal qualitativ zu übersehen. Die beiden Salze Natriumpikrat und Natriumdinitrophenolat sind bisher die einzigen Beispiele, bei denen $B_\mu < -0{\cdot}6$ und damit $b_\mu < 0$ ist, d. h. solche, die besser leiten als die idealen Elektrolyte (Alkalihalogenide), und zwar handelt es sich, wie die Fig. 8 und 9 zeigen, um experimentell völlig gesicherte und krasse Fälle. Gleichzeitig ist der osmotische

[1]) Von den Alkalihalogeniden ist nur das Kaliumfluorid in der vorliegenden Arbeit gemessen. Die übrigen Messungen stammen von LANGE (loc. cit.).

Druck, wie die stark positiven b_0-Werte zeigen, erheblich kleiner als bei den idealen Elektrolyten. Es liegen demnach starke VAN DER WAALSsche Kräfte vor, und zwar solche, die eine Vermehrung der Leitfähigkeit zur Folge haben. Das bedeutet: 1. die Kräfte sind zwischen gleichgeladenen und nicht zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen wirksam. 2. VAN DER WAALSsche Kräfte zwischen gleichgeladenen Ionen haben zumindest in diesem Falle eine Vergrößerung der Leitfähigkeit zur Folge. Der formale Ausdruck für 2. lautet $\varphi > 0$, und das ist (wenigstens für den Grenzfall verschwindender Konzentration) nur zu verstehen, wenn sich die gleichgeladenen Ionen zu einem Mehrfachion vereinigen.

Für Methylenblau gilt aus optischen Gründen sicher dasselbe; allerdings erhält man auch mit $\varphi = 0$ keine unsinnigen Werte für γ, denn die Assoziation zu Ionenpaaren ist hier im Gegensatz zum Natriumpikrat und Dinitrophenolat stark ausgebildet, so daß man auch in Spalte 11 noch den stark positiven Wert $\gamma = 14{\cdot}1\,\%$ erhält. Das gleichzeitige Auftreten von großen δ- und γ-Werten ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß in die Polymerisationskomplexe der Kationen auch Anionen eingebaut werden. Will man beide Assoziationsgrade auf die Bildung eines einheitlichen Komplexes zurückführen, so müßte dieser die Zusammensetzung $(K_3A^{2+})_n$ haben, da sich δ zu γ nach Spalte 8 und 9 recht genau wie 2:1 verhält.

Bei den anderen Beispielen ist ein Zusammenhang der beiden Assoziationsgrade nicht zu erkennen. Die Assoziation der großen Ionen untereinander wird durch die chemische Natur der gleichzeitig anwesenden kleinen Ionen in erster Näherung nicht beeinflußt, wie ein Vergleich der Werte von Pikrinsäure und Natriumpikrat oder von Jodsäure und Kaliumjodat ergibt. Die Pikrinsäure zeigt mit $\delta = 8{\cdot}3\,\%$ etwas stärkere Anionenassoziation als das Natriumpikrat mit $\delta = 7{\cdot}2\,\%$; umgekehrt scheint bei der Jodsäure die Anionenassoziation mit $1{\cdot}2\,\%$ etwas geringer zu sein als beim Kaliumjodat mit $1{\cdot}7\,\%$. Der letzte Unterschied liegt allerdings innerhalb der Fehlergrenze, da die Kurven der Jodsäure (Fig. 4) wegen ihrer erheblichen Krümmung die graphische Bestimmung der B-Werte verhältnismäßig unsicher machen.

Der Zusammenhang zwischen Konstitution und Assoziationsgrad δ läßt sich heute noch nicht genügend übersehen. Immerhin können die hier untersuchten Elektrolyte zwanglos in drei Gruppen eingeteilt werden.

1. Die Alkalihalogenide zeigen als Edelionen überhaupt keine merkliche Assoziation, nur der Assoziationsgrad δ bei Caesiumchlorid deutet mit 0·7% auf schwache Kationenassoziation hin.

2. Die Ionen der Halogensauerstoffsäuren weisen mit δ-Werten von 1 bis 2% deutliche Anionenassoziation auf und sind im übrigen untereinander sehr ähnlich. Ein Unterschied zwischen Chlorat und Perchlorat ist kaum bemerkbar, jedoch assoziiert das Jodat etwas stärker als das Chlorat.

3. Die Ionen mit Benzolkernen assoziieren um fast eine Größenordnung stärker als die vorgenannten. Charakteristisch ist der Unterschied zwischen Pikrat und Dinitrophenolat. Das Hinzutreten der dritten Nitrogruppe erhöht die Assoziation von 5·7 auf 7·2%, also relativ um mehr als 20%. Schließlich zeigt das Methylenblau mit seinem Thiazolringsystem nochmals einen Sprung um fast eine Zehnerpotenz auf $\delta = 40\%$. In die Gruppe 3 fallen also solche Ionen, die über den ganzen Komplex verteilte p-Elektronenzustände[1]) besitzen, und die hohen VAN DER WAALSschen Koeffizienten lassen im Sinne von LONDON[2]) auf besonders große Polarisierbarkeit dieser Zustände schließen.

Die Assoziationsgrade γ sind nach Spalte 9 für Natriumpikrat und Natriumdinitrophenolat innerhalb der Fehlergrenze gleich Null, ein Ausdruck dafür, daß es sich um „starke Elektrolyte" handelt. Beim Kaliumjodat und Kaliumchlorat ist eine Assoziation zu Ionenpaaren vielleicht gerade, beim Kaliumperchlorat dagegen deutlich nachzuweisen. Ob der größere Wert beim Kaliumperchlorat mit dessen geringer Löslichkeit zusammenhängt, kann man von vornherein nicht sagen. Bei der Pikrin- und Jodsäure sind die Assoziationsgrade $\gamma_{HPi} = 1{\cdot}7\%$ und $\gamma_{HJO_3} = 3{\cdot}3\%$ in guter Übereinstimmung mit den bekannten Dissoziationskonstanten. Für die Assoziation zu Neutralmolekülen ergeben also die vorliegenden Messungen nichts wesentlich Neues. Zu beachten ist nur, daß die Berechnung von γ bzw. α (Dissoziationsgrad) aus Leitfähigkeitsdaten ohne Berücksichtigung von δ wegen (42) falsch sein kann.

Neben der Assoziation zu Ionenpaaren (bzw. Neutralmolekülen), die in der klassischen Ionentheorie allein diskutiert wurde und die speziell dann auftritt, wenn der eine Partner das Wasserstoffion ist, steht nun aber als offenbar viel allgemeinere Erscheinung und, ab-

[1]) E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. **43** (1937) 752 und 827. [2]) F. LONDON, loc. cit. (s. S. 332).

gesehen von schwachen Säuren, mit meist viel größeren Beträgen die Assoziation zu Doppelionen, wie Spalte 8 zeigt. Bei den kleineren anorganischen Komplexionen Jodat, Chlorat und Perchlorat, die Zahlen für δ von 1 bis 2% aufweisen, hält sie sich zwar noch in mäßigen Grenzen, nimmt aber bei den größeren organischen Ionen wie Pikrat oder Dinitrophenolat mit 6 bis 8% oder gar bei Methylenblau mit 40% Beträge an, die unserem Gesamtbild von diesen Elektrolyten das entscheidende Merkmal geben. Bei der Beurteilung der Zahlen ist zu beachten, daß sie sich auf 0·01 norm. Lösungen beziehen. Schon bei 0·05 norm. Lösungen von Pikrationen existieren nur noch 60 bis 65% davon als Einzelionen, die übrigen aber sind zu Mehrfachionen assoziiert, und bei den gebräuchlichen Konzentrationen von einigen Zehntel Normalität ist nicht damit zu rechnen, daß überhaupt noch freie Pikrationen in bemerkbarer Menge vorhanden sind, und auch Ionen wie Jodat, Chlorat usw. dürften bei dieser Konzentration in der Mehrzahl schon zu Doppel- und Mehrfachionen assoziiert sein. Bei Stoffen vom Typ des Methylenblaus hingegen tritt die Konzentration der Einfachionen schon bei Konzentrationen von einigen Hundertstel Normalität vollständig hinter die der Assoziationskomplexe zurück.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sprechen wir für die Überlassung der für die Präzisionsmessungen nötigen sehr wertvollen Apparate unseren ergebensten Dank aus, ebenso dem Zentrallaboratorium der I.G. Farben A.G. für die Überlassung sehr reinen Methylenblaus.

Das Mengenverhältnis C_{12}/C_{13} der Isotope im Diamanten.

Von

Rudolf Frerichs.

(Mitteilung aus dem Werk A des Osram-Konzerns.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 12. 37.)

Es wurde festgestellt, daß die Isotopenzusammensetzung des Diamanten: C_{12}/C_{13} nicht wesentlich von derjenigen der anderen Kohlenstoffmodifikation verschieden ist.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Eigenschaften des Diamanten erschien es wünschenswert, die Mengenanteile der beiden Isotope C_{12} und C_{13} im Diamanten zu bestimmen, um festzustellen, ob die Zusammensetzung des Diamanten sich bei seiner besonderen Entstehungsart von derjenigen der anderen Kohlenstoffmodifikation unterscheidet. Diese Bestimmung wurde in bekannter Weise an dem Isotopieeffekt der SWAN-Banden des C_2-Moleküls durchgeführt.

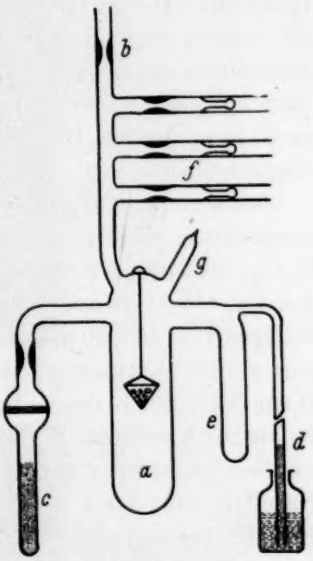


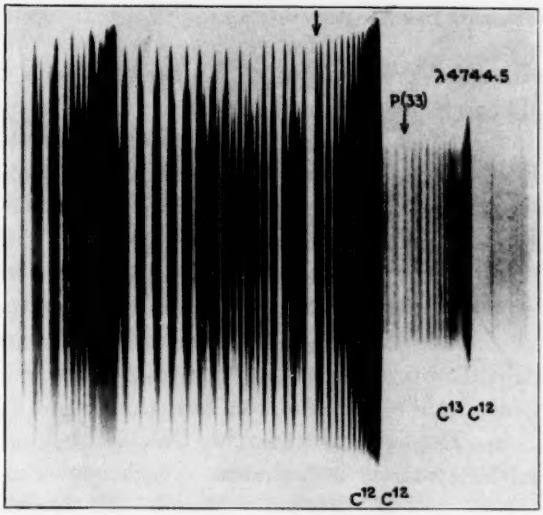
Fig. 1.

Die Banden wurden in einer Gasentladung in einem Gemisch aus Argon und Kohlensäure erzeugt. Einige kleinere Abfallstücke von Diamanten „Diamantbort" wurden in reinem Sauerstoff verbrannt. Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung. Ein zylinderförmiges Glasgefäß *a* enthielt an einem Platindraht einen mit Löchern versehenen Platintrichter zur Aufnahme der zu verbrennenden Diamantsplitter. Das Gefäß war über eine Abschmelzstelle *b* mit der Diffusionspumpe verbunden. Der Sauerstoff wurde aus reinstem Kaliumpermanganat in einem Hartglasrohr *c* entwickelt, das über eine Kugel, die ein SCHOTTsches Glasfilter enthielt, mit *a* verbunden war. Der Sauerstoffdruck wurde an einem offenen Quecksilbermanometer *d* abgelesen. Ein Ansatz *e*

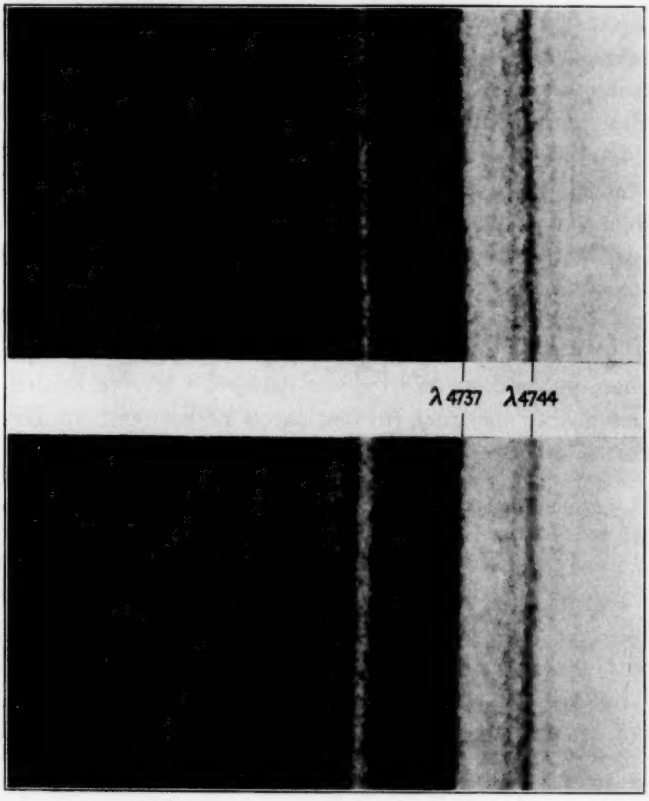
konnte in flüssige Luft getaucht und zum Ausfrieren der entstandenen Kohlensäure benutzt werden. Die Kohlensäure wurde in Glasröhren *f* abgefüllt, die eine Aufschlagkugel enthielten und nach dem Füllen abgezogen wurden. Nach dem Evakuieren wurde zunächst der Platintrichter mit der Glühspule eines Hochfrequenzsenders ausgeglüht. Dann wurde durch das Ansatzrohr *g* eine abgewogene Menge Diamant, der vorher durch Erhitzen in Salpetersäure gereinigt war, eingefüllt. Nun wurde Sauerstoff entwickelt und nach dem Abpumpen des ersten, möglicherweise verunreinigten Gases das Gefäß von der Pumpe abgeschmolzen. Der Sauerstoffdruck war so bemessen, daß er nicht vollständig zum Verbrennen der Diamanten ausreichte. Auf diese Weise wurde vermieden, daß nach dem Verbrennen der Diamanten in der entstandenen Kohlensäure noch überschüssiger Sauerstoff vorhanden war. Dann wurde der Diamant durch mehrstündiges Glühen des Platintrichters mit Hochfrequenz verbrannt. Durch Eintauchen des Ansatzes *e* in flüssige Luft wurde die entstandene Kohlensäure vollständig kondensiert, wobei das Manometer anzeigte, daß keinerlei unkondensierbare Gase (Sauerstoff) zurückgeblieben waren. Mit der so hergestellten Kohlensäure wurden nach Abschmelzen von *c* und *d* einige Ansatzröhrchen *f* gefüllt und abgeschmolzen.

Zur Untersuchung des Mengenverhältnisses der C-Isotope sind am geeignetsten die Banden 4737 bzw. 4744 Å der Moleküle $C_{12}C_{12}$ bzw. $C_{12}C_{13}$, die die 1·0-Bande des SWANschen Systems bilden. Diese Banden treten in der Kapillare eines Entladungsrohres auf, das mit Edelgas von 10—40 mm Druck und Spuren von kohlenstoffhaltigen, gasförmigen Verbindungen gefüllt ist[1]). Im Gegensatz zu BROSI und HARKINS[2]), nach deren Beobachtungen Sauerstoffverbindungen der Kohle zur Erzeugung der genannten Banden nicht günstig sind, traten die Banden in einer gewöhnlichen Wechselstromentladung durch eine Kapillare von 1 bis 2 mm bei Zusatz von 40 mm Argon stark auf. Das Entladungsrohr aus Hartglas besaß eine Kapillare von 5 cm Länge und 1 bis 2 mm Durchmesser und war mit zylindrischen Elektroden aus Nickelblech versehen. Die Elektroden wurden bei niedrigem Argondruck durch Betreiben mit starkem Strom so lange

[1]) Frl. Dr.-Ing. HEYDEN hat mir in freundlicher Weise Einblick in ihre Diplomarbeit ermöglicht, in der die günstigsten Anregungsbedingungen für den Nachweis der Kohlenstoffisotope an den SWAN-Banden untersucht wurden. [2]) A. R. BROSI und W. D. HARKINS, Physic. Rev. **52** (1937) 472.



a



b

c

Fig. 2.

geglüht, bis keine Verunreinigungen spektroskopisch nachweisbar waren. Sobald das Rohr auch nach längerem Betreiben bei glühenden Elektroden sauber blieb, wurde die vorher durch Versuche mit gewöhnlicher Kohlensäure an einem zweiten gleichen Rohr ermittelte günstigste Menge der Diamanten-Kohlensäure durch Aufschlagen des Gefäßes eingelassen und gleichzeitig der Argondruck auf 40 mm erhöht. Die Bande wurde mit einem Glasspektrographen von ungefähr 20 Å/mm bei 5000 Å untersucht. Bei dieser Dispersion war es nicht möglich, die einzelnen Linien der Banden aufzulösen, jedoch traten die Kanten deutlich hervor (Fig. 2). Mit dem zweiten, genau gleichen Entladungsrohr wurde eine Reihe von Aufnahmen mit 40 mm Argon und gewöhnlicher Kohlensäure gemacht. Aus den beiden Aufnahmereihen wurden diejenigen miteinander verglichen, bei denen die Hauptbande 4737 gleiche Intensität besaß. Die Ergebnisse gehen aus der Fig. 2 hervor. *a* ist eine Aufnahme der betreffenden Banden, entnommen dem Buch von Jevons[1]), bei der die feinere Struktur der Banden deutlich hervortritt. *b* ist dieselbe Bande, mit gewöhnlicher Kohlensäure aufgenommen und *c* mit durch Verbrennen der Diamanten gewonnener Kohlensäure. Es wurde davon abgesehen, die Banden zu photometrieren, da die Auflösung des verwandten Spektrographen dazu nicht ausreichte. Aus dem Vergleich der Spektren *b* und *c* geht jedoch hervor, daß die beiden Kohlensäureproben sich, wenn überhaupt, dann nur in sehr geringem Maße in der Isotopenzusammensetzung unterschieden. Nun werden für dieses Verhältnis (vgl. Brosi und Harkins, loc. cit.) die Werte 106 ± 11, 140 ± 14, $91{\cdot}6 \pm 2{\cdot}2$ und $92{\cdot}2 \pm 3{\cdot}7$ angegeben. Nach den vorliegenden Aufnahmen gelten diese Werte, von denen die letzten beiden am zuverlässigsten sind, also auch für den durch Verbrennen von Diamanten erhaltenen Kohlenstoff.

[1]) W. Jevons, Report on bandspectra of diatomic molecules. Cambridge 1932. Tafel IV, 1 bei S. 209.

Photochemische Umwandlungen einiger hydrierter Naphthalinderivate.

Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus der Photopolymerisation des Acetylens.

Von

W. Kemula und **B. L. Dunicz.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 12. 37.)

Bei Belichtung mittels der gesamten Strahlung der Quarzquecksilberlampe sind die Dämpfe des Naphthalins beständig. Die 1,2- und 1,4-Dihydronaphthaline zerfallen dagegen sehr leicht und gehen in Naphthalin über. Tetralin zerfällt unter denselben Bedingungen langsamer und bildet nicht näher untersuchte Zerfalls- und Polymerisationsprodukte. Damit ist die Vermutung von W. Kemula und St. Mrazek, daß bei der Belichtung des Acetylens C_2H_2 die Naphthalinmoleküle auf dem Wege über die Synthese der Dihydronaphthaline entstehen, experimentell bestätigt.

I. Einleitung.

Bei Gelegenheit der Untersuchungen über den Mechanismus der Photopolymerisation des Acetylens[1]) unter dem Einflusse der gesamten Strahlung einer Quarzquecksilberlampe äußerten W. Kemula und St. Mrazek[1]) die Vermutung, daß die Synthese des Naphthalinringes wahrscheinlich über die Bildung des Benzolringes folgendermaßen verläuft:

$$C_2H_2+C_2H_2 \rightarrow C_4H_4 \text{ (Vinylacetylen)} \quad (1)$$

$$C_4H_4+C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 \text{ (Benzol)} \quad (2)$$

$$C_6H_6+C_4H_4 \rightarrow C_{10}H_{10} \text{ (Dihydronaphthalin).} \quad (3)$$

Die entstandenen Dihydronaphthaline zerfallen unter der Wirkung des Lichtes weiter gemäß der Reaktion:

$$C_{10}H_{10} \rightarrow C_{10}H_8+H_2 \quad (4)$$

unter Bildung von Naphthalin und Wasserstoff.

Wie bekannt, existieren zwei Dihydronaphthaline, welche Wasserstoffatome in der Stellung 1,2 (Δ_1) und 1,4 (Δ_2) besitzen. Beide Substanzen sind bis jetzt photochemisch nicht näher untersucht worden. Um die obige Vermutung experimentell unterstützen zu können, haben wir gewisse hydrierte Naphthalinderivate hergestellt

[1]) W. Kemula und St. Mrazek, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 358.

und der Bestrahlung unterworfen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen liegen in dieser Veröffentlichung vor.

II. Experimenteller Teil.

A. Die Apparatur.

Die angewandte Apparatur ist in der früheren Arbeit von W. Kemula und St. Mrazek[1]) eingehend beschrieben worden. Diesmal wurde bei der Durchführung der Versuche der Quecksilberdampf aus dem Reaktionsgefäß nicht ausgefroren. Zur Aufnahme der Absorptionsspektra diente eine Wasserstofflampe nach Bay und Steiner, geliefert von der Firma Hanff und Buest, Berlin.

B. Die Darstellung der Präparate

geschah nach den Methoden, die an einer anderen Stelle[2]) ausführlich beschrieben sind.

C. Die Versuche und Messungen.

1. Beschreibung der Absorptionsspektra der untersuchten Substanzen. Zuerst wollen wir die Beschreibung und Zahlenwerte der Absorptionsspektra der Dämpfe der untersuchten Substanzen geben. Die von uns gemessenen Wellenlängen des Absorptionsspektrums des Naphthalins stimmen mit den von V. Henri und H. László[3]) veröffentlichten Ergebnissen ganz gut überein. Die Tabelle 1 faßt die Werte für Tetralin und 1,4-Dihydronaphthalin zusammen. Alle Messungen sind bei Zimmertemperatur ausgeführt worden. Die Dispersion des Zeißschen Spektrographen für Chemiker (Großes Modell) ist ziemlich gering, deswegen sind trotz aller Bemühungen die von uns erhaltenen Wellenlängen im Meßgebiete nur $\pm 0{\cdot}5$ Å genau. Zur genauen Bestimmung der Wellenlängen der Absorptionsbanden wurden die Quecksilberspektra einkopiert.

Was die Messungen des 1,2-Dihydronaphthalins anbetrifft, so ist das Spektrum des Dampfes dieser Substanz unter sehr kleinem Druck kontinuierlich und hat ein Maximum bei $\lambda \approx 2520$ Å und ein Minimum bei $\lambda \approx 2340$ Å. Bei den Drucken, welche dem gesättigten Dampf entsprechen, entstehen im Gebiete $\lambda = 2800$ bis 2900 Å einige Banden.

Einen guten Überblick der Spektra geben die Fig. 1 bis 3 (Aufnahme 1). Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß das Spektrum des

[1]) W. Kemula und St. Mrazek, loc. cit. [2]) W. Kemula und B. L. Dunicz, Roczniki Chem. **17** (1937) 36. [3]) V. Henri und H. László, C. R. Acad. Sci. Paris **178** (1924) 1004.

Tabelle 1.

Tetrahydronaphthalin				1,4-Dihydronaphthalin			
λ Å	λ cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Beschreibung	λ Å	λ cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Beschreibung
2733	36590		s. schwach				
2729·5	36637	47	s. schwach	2729·5	36637	47	s. schwach
2726	36684	47	s. schwach	2726	36684	47	sichtbar als s. schwache, breite Bande 2724 Å
2722·5	36731	47	s. schwach	2722·5	36731	47	
2719	36778	48	s. stark	2719	36778	48	s. stark
2715·5	36826	47	s. schwach	2715·5	36826	47	stark
2712	36873		schwach	2712	36873	47	schwach
				2708·5	36920		schwach
2687	37216		s. schwach				
2680·5	37306		s. schwach				
2672	37425		s. schwach				
2669	37467		mittelstark				
2666	37509		s. schwach				
2662·5	37566		schwach				
2659·5	37601		s. schwach				
2656·5	37643		schwach				
2653	37693		s. schwach				
2649·5	37743		s. stark	2649·5	37743		s. stark
2647	37779		s. schwach				
2642·5	37843		schwach				
2639·5	37886		s. schwach				
2633·5	37972		mittelstark	2633·5	37972		schwach
2627	38066		s. schwach				
2622	38139		s. schwach				
2608	38343		s. schwach				
2603	38417		schwach				
2597·5	38498		s. schwach				
2590·5	38602		s. schwach				
2587·5	38647		s. schwach				
2584	38700		schwach				
2579	38775		s. schwach				
2569·5	38918		schwach				

1,2-Dihydronaphthalins unter sehr kleinem Druck einen kontinuierlichen Charakter zeigt. Dagegen weisen die Spektra der 1,4-Dihydro- und Tetrahydronaphthaline eine deutliche Struktur auf.

Innerhalb der Meßfehler ist die Lage der stärksten Absorptionsbande in diesen beiden Substanzen dieselbe, und zwar $\lambda = 2719$ Å.

Eine zweite viel schwächere Bande liegt bei $\lambda = 2649{\cdot}5$ Å. Diese Absorptionsbanden weisen denselben Wellenzahlunterschied der Grundschwingungen auf, und zwar 965 cm^{-1}. Die Bande (Bandenserie?), die bei 2719 Å liegt, zeigt dieselbe Struktur in beiden untersuchten Substanzen, und zwar beträgt der Abstand der Einzelbanden 47 cm^{-1}.

Diese Ergebnisse beweisen, daß wir in diesem Falle mit denselben schwingenden Molekülteilen zu tun haben. Die symmetrische Struktur beider Moleküle und das Trägheitsmoment wird durch die Hydrierung nicht merkbar beeinflußt; um diese Fragen beantworten zu können, standen keine Mittel zur Verfügung.

Dagegen verursacht die Asymmetrie des 1,2-Dihydronaphthalins wahrscheinlich die verwaschene Struktur des Absorptionsspektrums.

2. Bestrahlung der Dihydronaphthaline. Der Dampfdruck beider Dihydronaphthaline im Reaktionsrohr war sehr klein, weil beide Substanzen bei Zimmertemperatur einen geringen Dampfdruck besitzen.

1,4-Dihydronaphthalin wurde als gesättigter Dampf bestrahlt, dagegen war der Dampf des 1,2-Dihydronaphthalins wegen der zu starken Lichtabsorption ungesättigt.

Das Bestrahlungsverfahren ist in oben zitierter Arbeit[1]) genau beschrieben. Unter dem Einflusse der Strahlung einer Quarzquecksilberlampe unterlagen beide Substanzen schnell einem weitgehenden Zerfall unter Abspaltung von Wasserstoff. Der Druck des entstandenen Wasserstoffes, gemessen mittels eines McLeodschen Manometers, war gering: bei 1,4-Dihydronaphthalin bis $p = 0{\cdot}4$ mm *Hg*, bei 1,2- bis $p = 0{\cdot}04$ mm *Hg*.

Schon nach sehr kurzer Bestrahlungszeit (vgl. die Fig. 1 und 2, Aufnahme 2 und 3) weist das Absorptionsspektrum der Dihydronaphthaline sehr deutliche Änderungen auf. Besonders beim 1,2-Dihydronaphthalin ist der Unterschied leicht bemerkbar. Im besonderen bilden sich sofort die Naphthalinmoleküle, was ganz überzeugend aus dem Vergleiche mit den Aufnahmen 4, Fig. 1 und 2, hervorgeht.

Genaue Ausmessungen der Photometerkurven bestätigten die Bildung des Naphthalins.

---

[1]) W. Kemula und St. Mrazek, loc. cit.

Fig. 1. 1. Das Absorptionsspektrum des 1,2-Dihydronaphthalins mit aufkopiertem *Hg*-Spektrum. Expositionszeit: 10 Minuten. 2. Das Absorptionsspektrum des Inhaltes des Reaktionsgefäßes nach 2 Minuten langer Bestrahlung mittels einer Quarz-Quecksilberlampe. Expositionszeit: 2·5 Minuten. 3. Dasselbe nach 60 Minuten langer Bestrahlung mittels Quarzlampe. 4. Das Vergleichspektrum des Naphthalindampfes.

Fig. 2. 1. Das Absorptionsspektrum des 1,4-Dihydronaphthalins. Expositionszeit: 2·5 Minuten. 2. Dasselbe nach 5 Minuten langer Bestrahlung mittels Quarz-Quecksilberlampe. 3. Dasselbe nach 30 Minuten langer Bestrahlung mittels Quarzquecksilberlampe. 4. Das Vergleichspektrum des Naphthalindampfes.

Fig. 3. 1. Das Absorptionsspektrum des Tetralins mit aufkopiertem *Hg*-Spektrum. Expositionszeit: 2·5 Minuten. 2. Das Absorptionsspektrum des Inhaltes des Reaktionsgefäßes nach 30 Minuten langer Bestrahlung mittels Quarz-Quecksilberlampe. Expositionszeit: 1 Minute. 3. Das *Hg*-Spektrum. 4. Das Vergleichspektrum des Naphthalindampfes.

3. Bestrahlung des Tetrahydronaphthalins. Unter denselben experimentellen Bedingungen konnten wir bei der Bestrahlung des Tetralins die Bildung des Naphthalins nicht beobachten. Der Gesamtdruck im Reaktionsgefäß vergrößert sich zwar, was am einfachsten durch die Abspaltung von Wasserstoff zu erklären ist. Das Aussehen

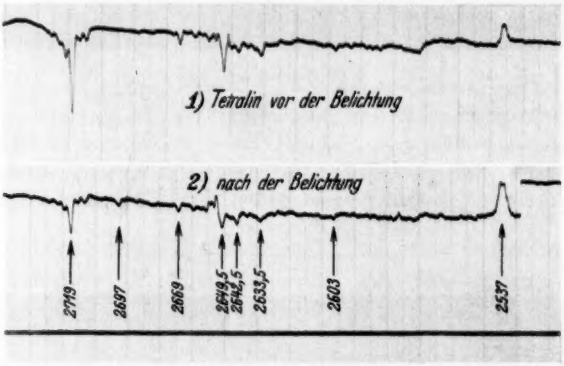


Fig. 4.

des Absorptionsspektrums hat sich dagegen sehr wenig geändert, nur wird die Absorption im Laufe der Bestrahlung schwächer (siehe Fig. 3, Aufnahme 1 und 2).

Die Analyse der Photometerkurven (siehe Fig. 4) und der Spektra zeigt jedoch die Entstehung einer neuen Absorptionslinie (= Bande) $\lambda = 2697$ Å. Über die Natur der sich bildenden Substanz können wir nichts Näheres angeben.

III. Schlußbemerkungen.

Die ausgeführten Versuche zeigen, daß beide Dihydronaphthaline sehr leicht und schnell unter Einwirkung der gesamten Strahlung einer Quecksilberlampe zerfallen, was schon aus den chemischen Eigenschaften der Dihydronaphthaline zu erwarten war, die, wie bekannt, sehr unbeständig sind; unterliegen sie doch z. B. an der Luft einer Autoxydation und gehen in Naphthalin über. Verschiedene Schwierigkeiten, die bei der Herstellung dieser reinen Substanzen auftreten, sind von uns an einer anderen Stelle beschrieben[1]).

[1]) W. Kemula und B. L. Dunicz, loc. cit.

Der photochemische Zerfall verläuft wahrscheinlich durch die Abtrennung des Wasserstoffatoms gemäß der Reaktion:

$$C_{10}H_{10} + N h\nu \rightarrow C_{10}H_9 + H - 92 \text{ kcal.} \quad (1)$$

Die Energie des wirksamen absorbierten Photons $h\nu$, das dem Gebiete der kontinuierlichen Absorption der untersuchten Substanzen $\lambda = 2600$ bis 2250 Å entspricht, beträgt 109·5 bis 126·5 kcal/Mol. Diese Energie ist vollkommen ausreichend, um die primäre Reaktion beider Dihydronaphthaline hervorzurufen.

Die größere Reaktionsgeschwindigkeit bei 1,2-Dihydronaphthalin gegenüber dem 1,4-Dihydronaphthalin kann durch starke kontinuierliche Absorption im Gebiet der Quecksilberresonanzlinie $\lambda = 2537$ Å erklärt werden (siehe Fig. 1, Aufnahme 1). Es sind trotzdem auch weitere Kettenreaktionen möglich, z. B.:

$$C_{10}H_9 + C_{10}H_{10} \rightarrow C_{10}H_8 + C_{10}H_9 + H_2 \quad (2)$$

oder

$$C_{10}H_{10} + H \rightarrow C_{10}H_9 + H_2. \quad (3)$$

Der Kettenabbruch findet im Falle der Belichtung der Dihydronaphthaline durch die Reaktionen (4), (5), (6) statt:

$$2H \rightarrow H_2 \quad (4)$$

$$C_{10}H_9 + H \rightarrow C_{10}H_8 + H_2 \quad (5)$$

$$2C_{10}H_9 \rightarrow 2C_{10}H_8 + H_2. \quad (6)$$

Die Reaktionen (5) und (6) verlaufen unter Abgabe eines besonderen Energiebetrages, der verursacht ist durch den Übergang des nur teilweise gesättigten Moleküls in ein rein aromatisches Gebilde.

Diese Energie läßt sich berechnen aus Angaben von A. Eucken und W. Hückel[1]) und beträgt etwa 54 kcal.

Auf diese Weise entstehen endlich die stabilen Naphthalin- und Wasserstoffmoleküle.

Der primäre Zerfall des Tetralins findet wahrscheinlich analog statt:

$$C_{10}H_{12} + N h\nu \rightarrow C_{10}H_{11} + H - 92 \text{ kcal.} \quad (7)$$

Das entstandene Gebilde $C_{10}H_{11}$ ist aber viel stabiler als $C_{10}H_9$ und kann weiter nur nach den Dunkelreaktionen (8) und (9) reagieren:

$$C_{10}H_{11} + H \rightarrow C_{10}H_{12} \quad (8)$$

oder

$$2C_{10}H_{11} \rightarrow C_{20}H_{22}. \quad (9)$$

[1]) A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie. 4. Aufl. S. 130. W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 1. Aufl. S. 354.

Die Kette bricht diesmal viel rascher als im Falle der Dihydronaphthaline ab, weil die obenerwähnte Energie von 54 kcal viel kleiner ist oder fehlt. Das ist wahrscheinlich die Ursache dafür, daß die Radikale $C_{10}H_{11}$ mit atomarem Wasserstoff nicht H_2-Molekül und Dihydronaphthalin bilden, sondern wieder zum stabilen Tetralinmolekül werden. Die Reaktion (9) erklärt uns die Möglichkeit der Bildung eines Moleküls, das eine neue Absorptionsbande $\lambda = 2697$ Å aufweist.

Der Verlauf der photochemischen Reaktionen der Dihydronaphthaline und des Tetralins ist auf die beschriebene Weise durch die energetischen Verhältnisse und durch die verschiedene Stabilität dieser Moleküle bedingt.

Der endgültige Mechanismus der studierten Reaktionen kann näher erst durch das Studium der Quantenausbeute verfolgt werden. Diese Reaktionen weisen den großen Vorteil auf, daß die entstandenen Produkte keinen Niederschlag auf den Wänden des Reaktionsgefäßes bilden, eine Erscheinung, die sehr störend war bei der Polymerisation des Acetylens. Dadurch erscheint die Frage nach der photochemischen Ausbeute dieser Reaktionen lösbar. Entsprechende Untersuchungen sind im Gange.

Physikalisch-chemisches Institut der Jan-Kazimierz-Universität Lwów (Polen).

Beiträge zum Mechanismus der Wasserstoffüberspannung.

Von

St. v. Náray-Szabó.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 12. 37.)

Es wurde die Überspannung des Wasserstoffs an Kathoden aus *Pt*, *Ag*, *Cu* und *Hg* in 2 norm. *HCl* und in 2 norm. H_2SO_4 gemessen. Nach Sättigung der Kathodenoberfläche mit Wasserstoff erhält man reproduzierbare Werte, die der TAFELschen Gleichung gehorchen. An Platin ist die Abhängigkeit der Überspannungswerte von dem Sättigungsgrad besonders auffallend. Zur Deutung sämtlicher Erscheinungen der Überspannung des Wasserstoffes genügt die Annahme zweier Mechanismen, und zwar eines Entladungsmechanismus an mit Wasserstoff gesättigten und eines Adsorptionsmechanismus an mit Wasserstoff nicht gesättigten „aktiven" Kathodenoberflächen. Die schwer reproduzierbaren Übergangsformen entsprechen einer teilweisen Sättigung.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich die Überspannung des Wasserstoffs unter sorgfältigem Ausschluß von Verunreinigungen an reinen Quecksilberkathoden gemessen. Diese Messungen wurden jetzt mit einer verbesserten Apparatur wiederholt und auch auf andere Kathodenmetalle ausgedehnt.

Der Apparat (Fig. 1) bestand aus einem zylindrischen Kathodenraum *K*, welcher mit abnehmbarem Unterteil versehen war und dadurch die Auswechslung der Kathode erlaubte (Oberfläche jeweils 10 cm^2). Der Kathodenraum ist durch ein schräges Rohr mit dem Anodenraum *A* verbunden; vermittels eines Schliffes kann man an letzterem ein Vorratsgefäß *V* anbringen. In der Achse des Kathodenraumes ist ein Gaseinleitungsrohr angebracht, durch welches auch die Kapillare der eingeschliffenen Normalelektrode *N* zur Kathodenoberfläche führt. Vor dem Versuch wurden Kathoden- und Anodenraum sowie Vorratsgefäß mit dem Elektrolyten gefüllt[2]), der aus Mercks Säuren „zur Analyse" und Leitfähigkeitswasser bereitet war. Nun wurde 2 Stunden lang durch *W* Wasserstoff eingeleitet, der eine glühende Kupferrohrspirale sowie Wäscher mit *NaOH*-Lösung passierte und dadurch von Sauerstoffspuren befreit war. Nachdem Sauerstoff

[1]) v. NÁRAY-SZABÓ, Math. Termtud. Ért. (Budapest) **55** (1937) 672. Vorl. Mitteilung: Naturwiss. **25** (1937) 12. [2]) Die Fig. 1 zeigt diesen Zustand.

aus dem Elektrolyt durch den Wasserstoff entfernt war, wurde die Wasserstoffeinleitung abgebrochen und das Vorratsgefäß vorsichtig um den Schliff nach oben gedreht. Auf diese Weise konnte das Verbindungsrohr zwischen Kathoden- und Anodenraum mit sauerstofffreiem Elektrolyt gefüllt werden. Nach Abschluß des Wasserstoffeinleitungsrohres wurde das Vorratsgefäß entfernt, die drahtförmige Anode in *A* eingeführt und die Elektrolyse begonnen. Es wurde eine vorherige Elektrolyse mit geringer Stromdichte ($5 \cdot 10^{-5}$ A/cm²) mehrere Stunden lang vorgenommen, um reproduzierbare Werte zu erhalten. Ohne vorherige Sättigung der Kathodenoberfläche mit

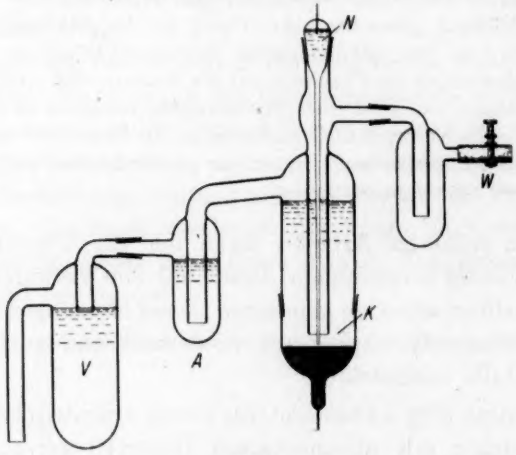


Fig. 1.

Wasserstoff sind die Messungen gar nicht reproduzierbar. Normalelektrode war $Ag|AgCl$ bzw. $Pt|H_2$, Versuchstemperatur 25°. Jeder Versuch wurde zuerst mit steigenden und dann mit sinkenden Stromdichten ausgeführt. Zur Potentialmessung diente ein Kompensator nach DIESSELHORST.

War die Sättigung der Kathodenoberfläche genügend, so erhält man Überspannungswerte, die dem TAFELschen Gesetz gehorchen. Die Konstanten *a* und *b* der Gleichung konnten bestimmt und gut reproduziert werden. Die Messungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Nach kurzer Pause waren die Versuche mit geringen Unterschieden (1 bis 2 mV) wiederholbar.

Die Konstanten *a* sind meines Wissens zum ersten Male reproduzierbar gemessen worden. Es ist sehr bemerkenswert, daß sie

Tabelle 1. Gemessene und berechnete Überspannungen (η_g und η_b) an verschiedenen Elektroden in Millivolt.

Stromdichte I/q 10^{-6} A/cm²	Versuch 1 *Hg* 2 norm. *HCl*		Versuch 2 *Hg* 2 norm. *HCl*		Versuch 3 *Hg* 2 norm. *HCl*		Versuch 4 *Ag* 2 norm. *HCl*		Versuch 5 *Ag* 2 norm. *HCl*		Versuch 6 *Ag* 2 n. H_2SO_4		Versuch 7 *Cu* 2 norm. *HCl*		Versuch 8 *Cu* 2 n. H_2SO_4	
	η_g	η_b	η_g	η_b	η_g	η_b	η_g	η_b	η_g	η_b	η_g	η_b	η_g	η_b	η_g	η_b
1	676	682	—	685	—	714	—	219	—	217	—	145	—	786	—	190
5	731	728	736	741	767	767	308	300	281	282	201	210	845	852	247	257
10	750	747	770	765	790	790	340	335	310	310	232	238	879	879	292	286
20	767	766	791	789	813	813	373	371	340	338	263	266	907	906	318	315
50	789	792	818	821	839	843	418	417	372	375	301	303	942	942	352	353
100	806	811	839	846	860	865	451	452	398	403	327	331	968	969	381	382
200	826	830	866	870	883	888	485	487	427	431	356	359	994	996	410	411
500	—	—	906	902	922	918	534	533	468	468	392	396	1029	1032	448	449
1000	—	—	—	—	—	—	591	568	501	496	419	424	1058	1059	477	478
2000	—	—	—	—	—	—	—	—	529	524	448	452	1090	1086	505	507
5000	—	—	—	—	—	—	—	—	566	561	500	489	1146	1122	548	545
2000	—	—	—	—	—	—	—	—	526	521	442	445	1096	1092	502	502
1000	—	—	—	—	—	—	591	568	497	491	410	412	1064	1060	470	470
500	—	—	906	902	922	918	530	533	465	461	380	379	1030	1029	438	438
200	826	830	866	866	882	884	484	487	422	421	339	335	988	987	395	395
100	806	810	839	839	857	858	449	452	387	391	305	302	955	956	364	363
50	787	790	815	812	834	833	417	417	355	361	270	269	925	925	333	331
20	764	764	774	776	798	799	372	371	322	321	224	225	886	883	291	288
10	749	744	743	749	776	774	339	335	295	291	189	192	854	852	258	256
5	724	724	720	722	744	748	308	300	272	261	156	159	825	821	225	224
1	666	678	—	659	—	689	—	219	—	191	—	082	—	748	—	149
	Dauer der vorangehenden Elektrolyse in Stunden															
	1		6		7		48		36		2		2		16	
	Konstanten der Tafelschen Gleichung:															
a (aufw.)	0·682		0·685		0·714		0·219		0·217		0·145		0·786		0·190	
a (abw.)	0·682		0·685		0·714		0·219		0·217		0·145		0·797		0·190	
b (aufw.)	0·064		0·080		0·075		0·116		0·093		0·093		0·093		0·096	
b (abw.)	0·066		0·090		0·085		0·116		0·100		0·110		0·110		0·107	

außer vom Kathodenmaterial auch von dem Elektrolyten stark abhängen. Wird die Stromdichte in 10^{-5} A/cm² gerechnet, so beträgt die Konstante a an *Hg* in 2 norm. *HCl* 0·682 bis 0·714 Volt, in 2 norm. H_2SO_4 1·044 Volt (siehe (1)); an *Ag* in 2 norm. *HCl* 0·217 bis 0·219 Volt, in 2 norm. H_2SO_4 0·145 Volt; an *Cu* in 2 norm. *HCl* 0·786 Volt (aufwärts) und 0·797 Volt (abwärts), in 2 norm. H_2SO_4 0·190 Volt. Die b-Werte bewegen sich zwischen 0·064 und 0·116.

Die angeführten „nicht aktiven" Metalle *Hg*, *Cu*, *Ag* zeigen ein ganz abweichendes Verhalten gegenüber den „aktiven" Metallen Platin und Palladium (wahrscheinlich auch anderen Platinmetallen). Wird eine Kathode aus glattem Platin, welche noch nie für diesen Zweck benutzt war, auf die Überspannungswerte untersucht, so zeigt sie ein völlig anderes Verhalten als die erwähnten „nicht aktiven" Metalle. Die erhaltenen Überspannungswerte gehorchen nicht der Tafelschen Gleichung, darüber hinaus ist aber ein auffallender Unterschied zwischen den nach aufwärts und nach abwärts gemessenen Überspannungen zu erkennen. Wird der Versuch unmittelbar darauf wiederholt, so zeigt die jetzt zum zweiten Male benutzte Platinkathode schon viel höhere Überspannungen, doch ist die Kurve noch nicht gerade. Nach längerer kathodischer Polarisation erhält man aber Werte, die vollständig der Tafelschen Gleichung gehorchen, a ist 0·127 und b 0·099 (aufwärts) bzw. 0·125 (abwärts). Wir sehen also, daß mit Wasserstoff gesättigtes Platin sich ebenso wie die „nicht aktiven" Metalle verhält (Tabelle 2).

Die langdauernde zeitliche Änderung der Überspannung an Platin ist wohl bekannt[1]). Man kann aber noch folgendes dazu bemerken: Wird an einer zum ersten Male benützten Platinkathode die Überspannung bei einer geringen, konstanten Stromdichte, z. B. $5 \cdot 10^{-5}$ A/cm² gemessen, so erhält man zunächst positive Werte, die aber rasch sinken und erst nach etwa 5 Minuten meßbar werden. Wahrscheinlich rührt das positive Potential vom adsorbierten Sauerstoff oder Platinoxyden her. Nun kann man den ersten Versuch ausführen; dabei wird der entwickelte Wasserstoff zum großen Teil am Platin adsorbiert, und der absteigende Ast der Kurve I in Fig. 2 zeigt schon sehr beträchtlich höhere Überspannungen. Zwischen Wasserstoffbeladung und Überspannung besteht also ein Zusammen-

[1]) Baars, Ber. Marburg. Akad. **63** (1928) 213. Masing und Laue, Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 1.

Tabelle 2. Überspannung η an einer *Pt*-Elektrode: 1 bei erstmaliger Elektrolyse, 2 bei unmittelbarer Wiederholung, 3 nach Sättigung mit Wasserstoff.

Stromdichte	1	2	3	
I/q	2 norm. H_2SO_4	2 norm. H_2SO_4	2 norm. H_2SO_4	
10^{-6} A/cm²			$\eta_{gem.}$	$\eta_{ber.}$
5	+172	−119	−193	−196
10	+ 87	−146	−225	−226
20	− 11	−166	−256	−256
50	− 62	−195	−295	−295
100	− 96	−218	−324	−325
200	−146	−244	−354	−355
500	−191	−275	−394	−394
1000	−232	−300	−422	−424
2000	−262	−323	—	—
5000	−308	−380	—	—
2000	−258	−314	—	—
1000	−229	−277	−422	−424
500	−199	−246	−382	−386
200	−163	−204	−331	−337
100	−138	−176	−294	−299
50	−112	−151	−257	−261
20	− 78	−113	−209	−212
10	− 47	− 94	−177	−174
5	− 6	− 71	−142	−136
Dauer der vorangehenden Polarisation in Stunden				
	3/4	—	48	
Konstanten der TAFELschen Gleichung				
a	—	—	0·127	
b (aufw.)	—	—	0·099	
b (abw.)	—	—	0·125	

hang, welcher durch die weiteren Versuche noch deutlicher zu Tage tritt, indem beim zweiten Versuch, wo die Sättigung mit Wasserstoff schon stärker war, noch höhere Überspannungen gefunden wurden (Kurve II, Fig. 2), die zwar noch nicht der TAFELschen Gleichung gehorchen, aber sich ihr annähern. Allerdings findet man hier beim aufsteigenden Ast die höheren Überspannungen, ein Verhalten, das bei anderen Metallen allgemein ist. Nach vollständiger Sättigung mit Wasserstoff findet man noch höhere Überspannungen, die Kurve III ist jetzt gerade und die b-Werte bewegen sich in demselben Intervall, das von der Entladungstheorie der Überspannung[1]) gefordert wird. Daraus muß man folgern, daß die Überspannung an mit Wasserstoff gesättigtem Platin (und sehr wahrscheinlich auch an anderen Platin-

[1]) ERDEY-GRUZ und VOLMER, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 203. SMITS, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 470.

metallen) durch die Verzögerung der Entladung bzw. Dehydratation der Protonen verursacht wird.

Dagegen ist die Überspannung an „aktiven" — d. h. vorher anodisch polarisierten — Platin- und Palladiumelektroden, wie dies durch KNORR und Mitarbeiter[1]) gezeigt wurde, nur durch die Diffusionsgeschwindigkeit des molekularen Wasserstoffs im Elektrolyt geregelt; die Überspannungswerte sind äußerst gering, unter 40 mV (die Entladungstheorie ist bei so geringen Überspannungen nicht mehr gültig) und die TAFELsche Kurve ist von oben konkav. Man muß also annehmen, daß die eigentliche Abscheidung ohne Verzögerung vor sich geht. Wie ich schon in einer früheren Arbeit betont habe[2]), kann nach den quantenmechanischen Berechnungen von BUTLER[3]) Wasserstoff an solchen Metallen, an welchen seine Adsorptionsenergie groß ist, also an Platinmetallen, in adsorbiertem Zustande bei wesentlich weniger negativen Potentialen abgeschieden werden als freier Wasserstoff. An den „aktiven" Elektroden von KNORR und Mitarbeitern scheint die Adsorption und gleichzeitig die Desorption ungehemmt zu erfolgen. Gewöhnliches, mit Wasserstoff nicht gesättigtes Platin verhält sich zunächst ähnlich, es kann aber anscheinend die Desorption nicht mit genügender Geschwindigkeit erfolgen. An mit Wasserstoff gesättigtem Platin kann keine weitere Adsorption stattfinden, daher ist die Entladung der Protonen geschwindigkeitsbestimmend.

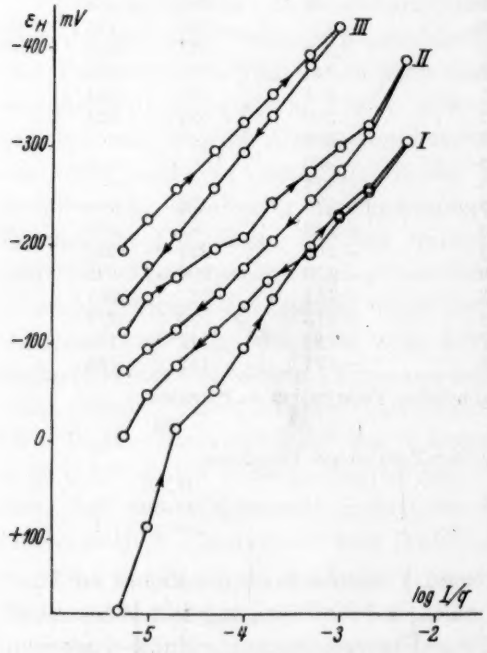


Fig. 2.

[1]) KANDLER, KNORR und SCHWITZER, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 281. [2]) v. NÁRAY-SZABÓ, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 355. [3]) BUTLER, Proc. Roy. Soc. London (A) **157** (1936) 423.

Die „nicht aktiven" Metalle können nur geringe Wasserstoffmengen adsorbieren und ihr Verhalten im Anfangsstadium der Elektrolyse ist noch ungenügend untersucht. Sie könnten sich nur bei äußerst geringen Stromdichten ähnlich den „aktiven" Metallen verhalten. Unter gewissen Umständen wird die Überspannung auch an aktivierten Elektroden durch den Entladungsmechanismus geregelt[1]).

Betreffs der Konstante a der TAFELschen Gleichung kann man aus meinen Versuchen folgern, daß diese auch mit dem Sättigungsgrad der Kathodenoberfläche zusammenhängt. Die auffallende Tatsache, daß a in 2 norm. Salzsäure einen ganz anderen Wert annimmt als in 2 norm. Schwefelsäure, scheint auch darauf hinzuweisen. Fremdstoffe, wie z. B. Kolloide und insbesondere Gifte wirken nach dieser Auffassung dadurch, daß sie die Adsorptions- und Desorptionsfähigkeit der Kathodenoberfläche ändern. Sie können selbst an der Kathodenoberfläche adsorbiert werden, deren adsorptionsfähige Oberfläche dadurch vermindert wird. Frühere Autoren wollten die zeitliche Änderung der Überspannung durch Abnahme von Aktivstellen deuten; nach unserer Auffassung handelt es sich einfach um Abnahme der Adsorptionsfähigkeit und zugleich der Desorptionsfähigkeit.

Die katalytische Aktivität der Metalle beim Austausch von schwerem Wasserstoff statt gewöhnlichem Wasser zeigt nach HIROTA und HORIUTI[2]) die Reihenfolge $Pt > Ni > Fe > Cu > Au > Ag > Hg$, wobei Hg schon völlig inaktiv ist.

Die Aktivität des Platins (und Palladiums) übersteigt die anderen sehr stark, wahrscheinlich ist die Aktivität der anderen Platinmetalle auch von derselben Größenordnung. Nun folgen die Eisenmetalle, die auch zu der achten Gruppe des periodischen Systems gehören. Alle diese Elemente haben unvollständige d-Zellen in der zweitäußersten Elektronenschale (die im Grundzustand vollständige d-Zelle des Palladiumatoms kann im Metall, wo freie Elektronen vorhanden sind, nicht voll besetzt sein). Diese Elemente werden dazu neigen, daß sie ihre d-Zellen durch Aufnahme von Elektronen vervollständigen; dazu bietet sich eine Möglichkeit durch die Adsorption von Wasserstoff, der dabei in ein Elektron und ein Proton dissoziiert, und beide Teilchen können im Metallgitter ohne beträchtliche Aufweitung Platz finden. An den Metallen der achten Gruppe wird also

[1]) KANDLER, KNORR und SCHWITZER, loc. cit. [2]) HIROTA und HORIUTI, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Japan **30** (1930) 151.

bei der Elektrolyse adsorbierter Wasserstoff in das Gitter eingebaut und durch Desorption abgeschieden.

Die Metalle mit kompletten *d*-Zellen können keine Protonen adsorbieren und Einlagerungsstrukturen bilden. An ihnen erfolgt die kathodische Entwicklung des Wasserstoffs nach dem Entladungsmechanismus; das sind die „nicht aktiven" Metalle der ersten und zweiten Gruppe. Im Kupferhydrid *CuH* ist z. B. der Abstand *Cu—Cu* 2·89 Å gegen 2·55 Å im metallischen *Cu*. Die metallische Leitfähigkeit ist im *CuH* verlorengegangen, es handelt sich hier um ein Atomgitter.

Somit sehen wir, daß durch die zwei Mechanismen, Adsorption-Desorption bzw. Entladung, sämtliche Erscheinungen der Überspannung verständlich werden. Die Abscheidung des Wasserstoffs erfolgt an allen mit Wasserstoff gesättigten Kathoden nach dem Entladungsmechanismus, an mit Wasserstoff ungesättigten „aktiven" Kathoden nach dem Adsorptionsmechanismus. Die schwer reproduzierbaren Übergangsformen entsprechen einer teilweisen Sättigung.

Für Hilfe bei der Ausführung der Versuche danke ich Herrn Dr. J. Boros. Die Arbeit wurde durch die Széchenyi-Gesellschaft und durch den Rockefeller-Fonds unterstützt.

Nachtrag zur Untersuchung der thermischen Zersetzung der Oxalsäure in Lösung: Die Zersetzung der Oxalsäure in wässeriger Lösung bei 99·4° C.

Von

Agnes Dinglinger und **Erich Schröer.**

(Eingegangen am 4. 1. 38.)

In Ergänzung zu der früheren Mitteilung über die thermische Zersetzung der Oxalsäure in Lösung wird das Ergebnis eines Zersetzungsversuches einer wässerigen 1 norm. Lösung bei 99·4° C in der früher beschriebenen Platinkugel mitgeteilt. — Die Aktivierungswärme wird nun nicht mehr temperaturabhängig gefunden, die Geschwindigkeitskonstante wird zwischen 100° und 170° durch $k = 14{\cdot}7 \cdot e^{-36300/RT}$ dargestellt.

Kürzlich[1]) veröffentlichten wir eine Untersuchung über die thermische Zersetzung von Oxalsäure in Lösung, die unter anderem die Kinetik der thermischen Zersetzung in wässeriger Lösung zwischen 100° und 170° C zum Gegenstand hatte. Dabei war gefunden worden, daß die Reaktion bei 100° C auffallend langsamer verlief, als mittels einer normalen Temperaturabhängigkeit (T-unabhängige Arrhenius-sche Aktivierungsenergie) von den Versuchen bei 150° und 160° C geschlossen werden konnte. Die Geschwindigkeitskonstanten von 100°, 140°, 150°, 160° und 170° C schienen sich zwanglos in eine Kurve einordnen zu lassen, aus der auf eine mit der Temperatur kontinuierlich-veränderliche Aktivierungsenergie geschlossen wurde. Dieser Schluß stand wesentlich auf dem Ergebnis des 100°-Versuches; dieser war wegen seiner langen Dauer in einem Glasgefäß durchgeführt worden, während die anderen in der loc. cit. beschriebenen Platinkugel abgelaufen waren. Es blieb noch der Einwurf möglich, daß die Art des Gefäßes bzw. der Gefäßwand einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben könnte. Wir haben geglaubt, diese Frage durch einen sorgfältigen Zersetzungsversuch in der Platinkugel bei 100° C prüfen zu sollen.

Hierfür mußte eine exakte, automatische Temperaturregelung am Aluminiumblock angebracht werden. Wir sind auf folgendem Wege zu einer sehr befriedigenden Lösung dieses Problems gelangt. Wir verwendeten ein von der Firma Richter & Wiese, Berlin N

[1]) Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 401.

besonders hergestelltes Kontaktthermometer mit BECKMANN-Schleife und Edelgasfüllung, das Schütteln ohne Änderung der Kontakteinstellung verträgt. Zur Vermeidung der Kontaktzerstäubung (*Pt* sowohl wie *Hg*) durch die vielen Zehntausende von Schaltungen haben wir die Kontaktstelle so in den Gitterstromkreis einer RE-134-Telefunkenröhre gelegt, daß bei Schließung des Kontaktes der Gitterspannung eine Spannung entgegengeschaltet wird, so daß der Anodenstrom, der das Schaltrelais des Heizstromes betätigt, unterbrochen wird; es befanden sich drei Röhren in Parallelschaltung [zur Betätigung des Relais (20 mA) wären nur zwei Röhren erforderlich gewesen (24 mA Anodenstrom); die Zuschaltung einer dritten erfolgte aus Sicherheitsgründen für den Fall, daß eine Röhre ausfällt]. Die Schaltspitzen liegen bei $\pm 0{\cdot}1°$, wie mit einem besonders eingesetzten Thermometer gemessen wurde.

Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 vereinigt:

Tabelle 1. Zersetzung wässeriger 1 norm. Oxalsäurelösung bei 99·4° C.

Zeit in $\text{sec} \cdot 10^{-3}$	Millimole Oxalsäure: analytische Konzentration	Millimole Oxalsäure: undissoziierte Oxalsäure	$k \cdot 10^7$ [1] sec^{-1}
0	488·6	433·6	
230·4	461·4	406·4	2·81
414·0	441·6	387·8	2·55
590·4	422·2	369·4	2·76
836	398·4	347·4	2·51
1106	372·9	323·5	2·64
1452	341·5	294·6	2·68
2058	295·0	252·2	2·58
2754	254·0	214·9	2·29
		Mittel:	$2{\cdot}60 \cdot 10^{-7}$
		Mittel in Glas:	$1{\cdot}25 \cdot 10^{-7}$

$$\frac{\text{Gebildete Ameisensäure}}{\text{Zersetzte Oxalsäure}} = \frac{107{\cdot}5}{234{\cdot}6} = 0{\cdot}458\,.$$

Der Reaktionsablauf ist also mehr als doppelt so schnell als früher in dem Glasgefäß gemessen; die langsamere Reaktion beruht jedoch nicht auf einem Salzeffekt, den man sich dadurch entstanden denken könnte, daß Glas in Lösung gegangen wäre. Wir hatten uns seinerzeit schon davon überzeugt, daß dies nicht der Fall ist; wir haben zudem jetzt etwa 150 cm^3 Lösung, die 20 Tage in dem Glas-

[1]) Von Punkt zu Punkt gerechnet.

gefäß zur Reaktion verweilt hatte, in einer Platinschale eingedampft und festgestellt, daß die in Lösung gegangenen Mengen minimal sind, jedenfalls weit entfernt, den Effekt zu decken. Es besteht somit ein negativer katalytischer Einfluß des Glasgefäßes bzw. dessen Wand oder ein positiver des Platingefäßes, womit natürlich noch nichts erklärt ist.

Mit der neuen Geschwindigkeitskonstante für 100° C ergeben sich folgende nunmehr als konstant anzusehende ARRHENIUSsche Aktivierungsenergien $q_{\text{Arrh.}}$ und Aktionskonstanten B:

Tabelle 2.

Temperaturkoeffizient der Oxalsäurezersetzung in wässeriger Lösung.

$t°$ C	$k \cdot 10^5$	$q_{\text{Arrh.}}$	B	
99·4	0·026			
		35·7	14·3	$q_{\text{Arrh.}}$: 140/100 = 35·7
140	3·00			
		38·9	16·1	$q_{\text{Arrh.}}$: 150/100 = 36·3
150	9·17			
		36·3	14·7	$q_{\text{Arrh.}}$: 160/100 = 36·3
160	24·9			
		33·0	13·0	$q_{\text{Arrh.}}$: 170/100 = 35·9
170	59·2			

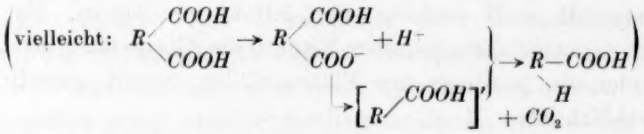
Es liegt nun kein Grund mehr vor, eine wesentlich temperaturabhängige Aktivierungsenergie anzunehmen. Die Werte von 150° und 160° waren seinerzeit die besten; die Zersetzungsgeschwindigkeiten bei diesen Temperaturen waren bequem meßbar und sind mehr als doppelt belegt; bei 140° C war die Reaktion schon sehr langsam, bei 170° C schon sehr rasch. Die Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit den wahrscheinlichsten Werten wird somit endgültig:

$$k = 14{\cdot}7 \cdot e^{-36300/RT}.$$

Es entfallen natürlich die seinerzeit aus der Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie gezogenen Vermutungen über deren Ursache. Es kann auch nicht mehr behauptet werden, daß das Verhältnis: gebildete Ameisensäure : zersetzte Oxalsäure „ungefähr konstant" ist; es ist bei 100° C deutlich größer als bei 150° oder 160° C. Damit entfallen zwei wesentliche Schwierigkeiten für das Verständnis der Zersetzungsreaktion; jedoch bedeutet das nicht, daß sie nun vollständig gedeutet werden kann.

Es ist schon früher hervorgehoben worden, daß andere Dicarbonsäuren sich in einem, vermutlich nicht weiter komplizierten Reaktions-

schritt einer einfachen CO_2-Herausspaltung und Protonenwanderung zersetzen



Bei der Oxalsäure kann das nicht der Fall sein; es liegt nahe, den primären Reaktionsschritt (und langsamsten Teilvorgang) in der Aufspaltung in zwei Carboxyle zu sehen. Die $C-C$-Bindung muß nämlich die loseste sein; $C=O$ ist mit etwa 160 kcal anzunehmen; wenn man $C-OH$ als etwa ebenso groß wie $C-Cl$ abschätzt, so ergibt sich hierfür $\sim$ 75 kcal; die $C-C_{\text{aliph.}}$-Bindung wird zu 71 kcal angegeben, doch wird sie hier sicher kleiner sein: 1. wegen der gegenseitigen Abstoßung der beiden Carboxyldipole, 2. wegen der vermutlich größeren $C-C$-Entfernung als in Paraffinen (sie ist bisher nicht bekannt); die Bindungsenergie fällt bekanntlich stark mit wachsendem Abstand; $C-C_{\text{aromat.}} = 1{\cdot}42$ Å $= 96$ kcal, $C-C_{\text{aliph.}} = 1{\cdot}52$ Å $= 71$ kcal. Ob die Bindungsenergie bis auf den Betrag der Aktivierungsenergie herabsinken kann, erscheint jedoch etwas zweifelhaft; der Primärvorgang ist vielleicht doch noch etwas komplizierter.

Die isolierten Carboxyle sind Radikale, die in vorläufig noch unbekannter Weise weiter reagieren (kurze Kette?).

Was schließlich den Unterschied der Aktivierungsenergien der Zersetzungsreaktion in Wasser und wasserfreien Lösungsmitteln anbelangt, so hatten wir früher schon vermutet, daß in ihr die Solvatationswärme des Dihydrats steckt.

Diesen Schluß können wir nunmehr mit sehr viel größerer Sicherheit ziehen, denn die Differenz: $36{\cdot}3 - 29{\cdot}7 = 6{\cdot}6$ ist genau gleich der von Roth[1]) sehr exakt zu $+6{\cdot}59$ kcal gemessenen Hydratationswärme. Das bedeutet also, daß die entsolvatisierte Oxalsäure reagiert bzw. die Reaktionsprodukte des ersten Reaktionsschrittes kein Lösungsmittel mehr enthalten.

[1]) G. Becker und W. A. Roth, Z. Elektrochem. **40** (1934) 841.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Untersuchungen über die CANNIZZAROsche Reaktion in schwerem Wasser.

Von

H. Fredenhagen und **K. F. Bonhoeffer.**

(Eingegangen am 17. 1. 38.)

1. Die Dismutierung von Aldehyden zu Alkohol und Säure wird in schwerem Wasser auf ihren Deuteriumeinbau hin untersucht. Sowohl beim Benzaldehyd als auch beim Formaldehyd wird gefunden, daß die am Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome der bei der Reaktion gebildeten CH_2OH-Gruppe leicht sind, d. h. daß die Übertragung des Wasserstoffatoms von einem Aldehydmolekül zum anderen nicht durch das Lösungsmittel, sondern direkt stattfindet.

2. Es wird gezeigt, daß auch bei der inneren CANNIZZAROschen Reaktion des Glyoxals zu Glykolsäure ein Wasserstoffatom direkt aus einer Kohlenstoffbindung zur anderen übergeht.

3. Der Mechanismus der CANNIZZAROschen Reaktion wird diskutiert. Die Versuchsergebnisse werden am besten durch das von MEERWEIN und SCHMIDT gegebene Reaktionsschema der Halbacetalspaltung wiedergegeben. Bei der Spaltung der intermediär gebildeten, halbacetalartigen Verbindung muß ein Wasserstoffatom von einem Kohlenstoffatom zu dem über die Sauerstoffbrücke gebundenen nächsten Kohlenstoffatom übergehen, was infolge des kurzen zurückzulegenden Weges nicht unverständlich ist. Für das Glyoxal wird ein dimeres Zwischenprodukt mit Dioxanringstruktur angenommen, das durch doppelte Halbacetalspaltung in zwei Moleküle Glykolsäure gespalten wird.

Bei vielen Reaktionen der organischen Chemie findet eine Wanderung von Wasserstoffatomen statt. Diese Wanderung kann entweder innerhalb eines Moleküls oder als Übertragung von einem Molekül zum anderen erfolgen. Die Verwendung von Deuterium an Stelle von gewöhnlichem Wasserstoff bietet häufig eine Gelegenheit, tiefere Einsicht in den Mechanismus der Verschiebung zu bekommen. Dabei muß man sich folgendes vor Augen halten: Alle organischen Verbindungen tauschen, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen, die Wasserstoffatome, die sich in Sauerstoff- und Stickstoffbindung befinden, dauernd mit einer sehr großen, bisher noch nicht meßbaren Geschwindigkeit mit den Wasserstoffatomen des Wassers aus[1]).

[1]) K. F. BONHOEFFER und G. W. BROWN, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 171. K. F. BONHOEFFER und R. KLAR, Naturwiss. **22** (1934) 45. HARADA und TITANI, Bull. chem. Soc. Japan **11** (1936) 55. J. C. JUNGERS und K. F. BONHOEFFER, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 460.

Dadurch wird der Kreis der Reaktionen, die mit dieser Methode studiert werden können, wesentlich eingeschränkt, denn es kann nur der direkt an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff zur Untersuchung benutzt werden. Trotzdem ist es in vielen Fällen möglich, Deuterium mit Vorteil zu verwenden, wie in der vorliegenden Arbeit am Beispiel der Cannizzaroschen Reaktion gezeigt werden soll.

Die Cannizzarosche Reaktion verläuft nach der Bruttoformel

$$2\,R{-}CHO + H_2O = R{-}CH_2OH + R{-}COOH.$$

Durch Verwendung von schwerem Wasser bzw. schwerer Kalilauge kann man Aufklärung über die Beteiligung des Lösungsmittels und über den Weg der einzelnen Wasserstoffatome erhalten, indem man den Deuteriumgehalt des dabei entstehenden Alkohols bestimmt. Das Radikal R muß möglichst so gewählt werden, daß an ihm keine Austauschvorgänge auftreten können. Es wurden nun zwei Aldehyde, Benzaldehyd und Formaldehyd, der Dismutierung in schwerer Kalilauge unterworfen und übereinstimmend festgestellt, daß der festgebundene Wasserstoff der bei der Reaktion entstehenden CH_2OH-Gruppe leicht war. Dies ist nur so zu erklären, daß er nicht aus dem Lösungsmittel stammt, auch nicht durch Vermittlung des Lösungsmittels übertragen wird, sondern, daß die Alkoholbildung durch direkte Abgabe des Aldehydwasserstoffes an ein anderes Aldehydmolekül erfolgt.

Besonders interessant war in diesem Zusammenhang die Frage, ob die innere Dismutierung, wie sie z. B. das Glyoxal zu Glykolsäure zeigt, ebenfalls ohne Einbau von Deuterium vor sich geht:

$$CHO{-}CHO + H_2O = CH_2OH{-}COOH.$$

Auch hierbei hat es sich gezeigt, daß die CH_2OH-Gruppe durch direkte Übertragung eines Wasserstoffatoms von einem Kohlenstoffatom zum anderen entsteht.

Experimentelles.

1. Benzaldehyd.

Es wurden 1·67 g frisch destillierter Benzaldehyd mit der erkalteten Lösung von 1·5 g KOH in 1 cm³ D_2O (99·6%) durchgeschüttelt, bis eine bleibende Emulsion entstand. Am nächsten Tage wurde nach Zugabe von etwas H_2O der Benzylalkohol mit Äther ausgeschüttelt, mit Bisulfit- und Sodalösung gereinigt und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat durch Destillation rein gewonnen. Der

Benzylalkohol wurde dann nach dem schon mehrfach beschriebenen Verfahren[1]) verbrannt, wobei man, um eine vollständige Verbrennung zu erreichen, sehr vorsichtig verfahren muß. Deshalb wurde sehr langsam mit Hilfe einer um das Verbrennungsrohr gelegten Drahtrolle erhitzt und zur Sicherheit das aufgefangene Verbrennungswasser nochmals mit Sauerstoff durch die Verbrennungsapparatur geschickt. Voraussetzung dafür ist eine evakuierbare Verbrennungsapparatur, in der man nach dem Auspumpen der ganzen Apparatur das Wasser durch Auflegen von fester Kohlensäure in das Verbrennungsrohr zurückdestillieren kann. Empfehlenswert ist dieses Verfahren der doppelten Verbrennung für alle flüchtigen Substanzen, da schon ganz geringfügige Mengen unvollständig verbrannter Produkte genügen, um eine reproduzierbare Messung des Deuteriumgehaltes unmöglich zu machen, und da sich diese Verunreinigungen auch durch wiederholte Destillation des Wassers nicht beseitigen lassen. Es wurden zwei Versuche angesetzt und von jedem zwei Proben von 10 bis 20 mg verbrannt. Der Deuteriumgehalt des Verbrennungswassers wurde durch Dampfdruckmessung nach der Methode von P. HARTECK[2]) mit dem PIRANI-Manometer gemessen. Dabei wurde übereinstimmend 0·00% D_2O-Gehalt gefunden (Tabelle 1).

Tabelle 1. Bildung von Benzylalkohol aus Benzaldehyd.

Versuch	*KOH* %	D_2O %	Anzahl *D*-Atome im Molekül
1a	60	0·0	0·00
1b	60	0·0	0·00
2a	60	0·0	0·00
2b	60	0·0	0·00

Der Hydroxylwasserstoff des Benzylalkohols, der zunächst schwer ist, wird beim Verdünnen mit H_2O und beim Durchschütteln des Ätherauszuges mit Bisulfit- und Sodalösung sicher rückausgetauscht. Geprüft werden mußte nur noch, ob beim Verdünnen mit H_2O in verhältnismäßig starker Kalilauge kein Austausch von festgebundenem Wasserstoff stattfindet. Hierzu wurden einige Austauschversuche mit Benzylalkohol angestellt.

[1]) O. REITZ und K. F. BONHOEFFER, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 369. G. GÜNTHER, Dissertationsarbeit. Leipzig 1937. [2]) P. HARTECK, Z. Elektrochem. **44** (1938) 3.

25 mg Benzylalkohol wurden mit 0·09 g *KOH* in 0·2 cm³ D_2O (99·6%ig) längere Zeit durchgeschüttelt. Die Kalilauge wurde dann durch CO_2 neutralisiert, das Versuchsröhrchen aus Jenaer Geräteglas an eine Vorlage angeschmolzen und mit einem Schliff an eine Vakuumapparatur angesetzt. Das D_2O wurde bei Zimmertemperatur im Hochvakuum abdestilliert und zum Schluß der Benzylalkohol durch 80° heißes Wasser in die Vorlage getrieben. Durch diese Destillation im Vakuum ist der Benzylalkohol am sichersten rein und wasserfrei zu bekommen. Die Vorlage wird sodann abgeschmolzen und nach Abbrechen der Enden direkt ins Verbrennungsrohr gebracht.

Unter Berücksichtigung der Verdünnung des D_2O durch *KOH* und des Verteilungskoeffizienten[1])

$$\frac{D/H \text{ im Hydroxyl}}{D/H \text{ im Wasser}} = 1{\cdot}1$$

ergaben die Messungen folgende Werte:

Tabelle 2. Austauschversuche mit Benzylalkohol.

Lösung	Zeit Std.	Temp. Grad	D_2O[2]) %	Anzahl *D*-Atome im Molekül
30% *KOH*	5	25	12·1	0·97
30% *KOH*	24	25	12·1	0·97
30% *KOH*	24	25	13·3	1·06
				Mittelwert 1·00 ± 0·08

Die Werte zeigen mit genügender Genauigkeit, daß nur ein *H*-Atom schwer geworden ist, d. h. daß, wie zu erwarten war, beim Benzylalkohol auch in stark alkalischer Lösung nur der Hydroxylwasserstoff austauscht.

Damit ist sichergestellt, daß die bei der Disproportionierung gefundenen 0·0% D_2O-Gehalt nicht auf einem nachträglichen Rückaustausch des Benzylalkohols beruhen, sondern darauf zurückzuführen sind, daß ein *H*-Atom direkt von einem Benzaldehydmolekül zum anderen übertragen wird.

[1]) K. Wirtz, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 140. W. H. Hamill und W. Freudenberg, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1427. [2]) Der Prozentgehalt von D_2O ist in der ganzen Arbeit durchgehend auf 100% iges Ausgangswasser umgerechnet. Die Fehlergrenze beträgt für Messungen von 0 bis 5% etwa 0·3%, von 5 bis 10% etwa 0·5% und darüber etwa 1%.

2. Formaldehyd.

Auch Formaldehyd zeigt unter geeigneten Bedingungen eine glatte CANNIZZAROsche Reaktion zu Methylalkohol und Ameisensäure[1]). In der zitierten Arbeit von H. und A. EULER kam es den Verfassern nur darauf an, den Fortgang der Reaktion durch Titration der Ameisensäure zu verfolgen, während man zur Untersuchung des Einbaues einen möglichst reinen und wasserfreien Methylalkohol gewinnen muß, wozu folgendermaßen verfahren wurde:

Zu 5 cm³ einer 20%igen Kalilauge aus 1·25 g *KOH* und 5 cm³ D_2O (48·5%ig) wird 1 g methylalkoholfreier Paraformaldehyd (Präparat Nr. 1347 von Merck) zugegeben. Die Lösung bleibt einige Tage im Thermostaten stehen, und der entstehende Methylalkohol wird dann durch Destillation über Pottasche und Trocknen mit metallischem Calcium[2]) rein gewonnen. Nur die zuerst übergehenden zwei Fraktionen von je 15 mg werden in einem Glasröhrchen aufgefangen, abgeschmolzen und zur Verbrennung und Messung benutzt. Die Destillationen werden bei Zimmertemperatur im Hochvakuum ausgeführt; die erhaltenen Werte gibt Tabelle 3. Der Fortgang der Reaktion wurde in einem Parallelversuch bei 34° bestimmt; es ergab sich nach 1 Tag ein Umsatz von 80%, nach 2 Tagen von etwa 98%.

Tabelle 3. Bildung von Methylalkohol aus Formaldehyd.

Versuch	*KOH* %	Zeit d	Temp. Grad	D_2O %	Anzahl *D*-Atome im Molekül
1a	20	4	38	22·0	0·88
1b	20	4	38	24·7	0·99
2a	20	9	34	26·0	1·04
2b	20	9	34	28·1	1·12
					Mittelwert 1·01 ± 0·10

Die Fehlergrenze liegt bei den Formaldehydversuchen höher als oben angegeben, da mit verdünntem D_2O und ohne Rückaustausch gearbeitet wurde. Der Methylalkohol hat bei diesem Versuch keine Gelegenheit zum Rückaustausch, weshalb das eine im Mittel eingebaute *H*-Atom gerade dem Hydroxylwasserstoff entspricht. Da eine Verunreinigung des Methylalkohols durch Wasser oder Aldehyd die Werte verfälschen würde, wurde der Wassergehalt durch Beob-

[1]) H. und A. EULER, Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905) 2551; **39** (1906) 39.
[2]) J. GYR, Ber. dtsch. chem. Ges. **41** (1908) 4322.

achtung der kritischen Lösungstemperatur bestimmt und auf Aldehyd mit Neßlers Reagenz geprüft.

Zur Wasserbestimmung nach L. CRISMER[1]) wurden 0·5 cm³ Ligroin vom Siedepunkt 120 bis 130° mit 0·2 cm³ Methylalkohol bei erhöhter Temperatur homogen gemischt und die Entmischungstemperatur beim Abkühlen beobachtet. Es zeigte reiner Methylalkohol eine Entmischungstemperatur von 54·0°, Methylalkohol mit $^1/_2$% H_2O-Gehalt 64·9° und eine Probe des Versuchsalkohols 63·7°. Da die hierzu verwandte Menge größer war als die zur Verbrennung benötigte, liegt der Wassergehalt der ersten Fraktion sicher unter 0·5% und kann deshalb die Ergebnisse nicht merklich beeinflussen. Der höhere D_2O-Gehalt der zweiten Fraktion beruht jedoch wahrscheinlich bereits auf einem geringen Wassergehalt.

Die Prüfung auf Aldehyd mit Neßlers Reagenz verlief negativ.

Damit ist auch beim Formaldehyd die direkte Übertragung eines H-Atoms sichergestellt.

3. Glyoxal.

Glyoxal läßt sich sowohl mit Hilfe von Alkalien[2]) als auch mit Hefe[3]) in Glykolsäure umlagern. Da die Umlagerung mit Hefe weniger sauber ist und mehr Wasser erfordert, wurde die Reaktion nur in alkalischer Lösung untersucht. Schwierigkeiten bereitete zunächst die für die Verbrennung notwendige reine Abscheidung der Glykolsäure, da mit möglichst geringer Substanzmenge gearbeitet werden mußte. Eine saubere Trennung wurde schließlich nach folgendem Verfahren erreicht:

0·1 g festes polymeres Glyoxal, in dem keine Glykolsäure festgestellt werden konnte, wurden in 5 cm³ D_2O (50%ig) gelöst und mit Calciumoxyd im Überschuß versetzt. Die Lösung bleibt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, wird dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert und dreimal mit Äther ausgezogen. Der Äther wird abdestilliert, die restliche Lösung in ein kleines Kölbchen gefüllt und, wie beim Benzylalkohol beschrieben, an eine in diesem Fall senkrecht stehende Vorlage angeschmolzen und mit einem Schliff an eine Vakuumapparatur angesetzt. Dort wird das Wasser bei Zimmertemperatur abdestilliert und die Glykolsäure im Hochvakuum durch

[1]) L. CRISMER, Chem. Zbl. **1904**, I, 1479; **1907**, I, 1068, 1811. [2]) H. DEBUS, Liebigs Ann. Chem. **102** (1857) 26. [3]) C. NEUBERG und E. SIMON, Biochem. Z. **256** (1932) 485.

80° bis 90° heißes Wasser in die Vorlage sublimiert. (Die rohe Schmelzpunktbestimmung der so gewonnenen Glykolsäure ergab 78° bis 80°.) Das Kölbchen wird von der Vorlage abgeschmolzen, und die *OH*-Gruppe der Glykolsäure wird sodann durch zweimaliges Lösen in 0·2 cm³ H_2O rückausgetauscht; getrocknet wird 1 Stunde bei Zimmertemperatur und 5 Minuten bei 50°.

Der Rückaustausch, d. h. die Überführung der durch Austausch gebildeten *OD*- in *OH*-Gruppen, ist in jedem Fall, wo er anwendbar ist, zu empfehlen, da die Messung des Deuteriumgehaltes bei niedrigen Prozenten genauer ist als bei mittleren. Er hat den Nachteil, daß in Fällen, wo dies unsicher ist, die entstehende Verbindung auf ihre Austauschfähigkeit mit Wasser untersucht werden muß, was auch im vorliegenden Falle geschehen ist.

Die Ergebnisse der Glykolsäurebildung und der Austauschversuche geben Tabelle 4 und 5.

Tabelle 4. Bildung von Glykolsäure aus Glyoxal.

Nr.	D_2O %	Anzahl *D*-Atome im Molekül
1	0·2	0·01
2	0·0	0·00
3	0·4	0·02
		Mittelwert $0·01 \pm 0·02$

Tabelle 4 zeigt deutlich, daß auch beim sogenannten inneren Cannizzaro der Wasserstoff direkt aus einer Kohlenstoffbindung zur anderen übergeht.

Tabelle 5. Austauschversuche mit Glykolsäure und Kaliumglykolat.

Nr.	Verbindung	Zeit Std.	Temp. Grad	D_2O %	Anzahl *D*-Atome im Molekül
1	$CH_2OH-COOH$	3	100	48·4	1·94
2	$CH_2OH-COOH$	3	100	47·7	1·91
3	$CH_2OH-COOK$	3	100	57·9	1·74
4	$CH_2OH-COOK$	3	100	58·9	1·77

Für Versuch 1 und 2 wurden je 15 mg Glykolsäure in 0·1 cm³ D_2O (99·6%ig), für die Versuche 3 und 4 je 19 mg Glykolsäure mit 34·5 mg Kaliumcarbonat in 0·1 cm³ D_2O gelöst. Die freie Säure

tauscht also nur ihre Hydroxylwasserstoffe aus, während beim Kaliumsalz schon ein merklicher Austausch von festgebundenem Wasserstoff stattfindet, denn hier ist nur eine *OH*-Gruppe vorhanden, so daß im Mittel 0·76 Atome *D*, das sind 38%, auf Einbau zurückzuführen sind.

Hinsichtlich der Aufbereitung der Glykolsäure bestehen also, wie die Austauschversuche zeigen, keine Bedenken, denn es kommt nur die Glykolsäure bei Zimmertemperatur mit Wasser in Berührung und nicht das Calciumglykolat. Gleichzeitig ist damit gezeigt, daß das Glyoxal mit kaltem, schwach alkalischem D_2O nicht austauscht, denn ein eventuell eintretender Austausch müßte sich in einem D_2O-Gehalt der Glykolsäure bemerkbar machen. Obwohl sich damit also nachträglich die Austauschversuche mit Glyoxal als unwesentlich für die Glykolsäurebildung herausgestellt haben, seien sie an dieser Stelle der Vollständigkeit halber mitgeteilt.

Tabelle 6. Austauschversuche mit Glyoxal.

Zeit und Temperatur	% D_2O	Trocknung
2 Tage 20°	31·3	1 Std. bei 100°
2 „ 20° + 10 Min. 82°	30·0	1 „ „ 100°
2 „ 20° + 1 Std. 100°	30·2	1 „ „ 100°
14 „ 20°	30·9	1 „ „ 120°
14 „ 20° + 1 Std. 100°	28·8	1 „ „ 120°

Für jeden Ansatz wurden 0·01 g Glyoxal in 0·5 cm³ D_2O (50%ig) in der Kälte gelöst. Die 30% D_2O, die im Mittel gefunden wurden, müssen auf einen bei der Trocknung zurückbleibenden Wassergehalt[1]) zurückgeführt werden, da sich sonst bei höherer Temperatur und längerer Reaktionszeit größere Einbauwerte ergeben müßten.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Um zu einer Erklärung für den Mechanismus der Cannizzaroschen Reaktion zu kommen, müssen wir prüfen, wieweit die verschiedenen bis jetzt gemachten Vorschläge mit der Tatsache der direkten Wasserstoffübertragung zu vereinbaren sind. Von F. Haber und R. Willstätter ist die Vermutung ausgesprochen worden, daß die Reaktion in Form eines Kettenmechanismus verläuft. Diese Hypo-

[1]) M. R. de Forcrand, Bull. Soc. Chim. France **41** (1884) 240.

these stellten sie im Zusammenhang mit derjenigen über den Mechanismus der Autoxydationen von Aldehyden auf, wo der Kettenmechanismus durch die Versuche von H. L. J. BÄCKSTRÖM[1]) als bewiesen erachtet werden kann. Die experimentellen Tatsachen, welche den Kettenmechanismus der Autoxydationen beweisen, sind besonders die hohe Quantenausbeute bei der photochemischen Autoxydation, die gleichartige Inhibitorwirkung spurenweise vorhandener organischer Zusätze auf die thermische und photochemische Reaktion und schließlich die Rolle, welche Schwermetallionen als Katalysatoren spielen. Entsprechende Befunde ließen sich aber bei der CANNIZZAROschen Reaktion nicht feststellen. Von K. H. GEIB[2]) sind eine Reihe verschiedener Zusätze, welche sonst als Katalysatoren oder Inhibitoren in Frage kommen, untersucht und ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit gefunden worden. Es existiert allerdings eine kurze Mitteilung von M. S. KHARASCH aus dem Jahre 1935[3]), nach welcher die spurenweise Anwesenheit von Peroxyden notwendig für den Ablauf der Reaktion sein soll, was ein starkes Argument für einen Kettenmechanismus wäre. Solange darüber aber keine ausführlichen Angaben vorliegen, darf man wohl angesichts der Versuche von GEIB einen Kettenmechanismus nicht für gesichert ansehen. An dieser Stelle soll nicht versucht werden, diese Frage endgültig zu entscheiden, sondern es soll hier nur an Hand des speziell vorgeschlagenen Kettenmechanismus die Möglichkeit der Deuteriumaufnahme während der Reaktion diskutiert werden. Die HABER-WILLSTÄTTERsche Radikalkettentheorie nimmt folgenden Reaktionsverlauf an[4]):

Startreaktion:

$$R{-}CHO + Me^{3+} = Me^{2+} + R{-}CO- + H^+ \quad \text{(1. Radikal)}$$

Kettenreaktionen:

$$R{-}CO- + R{-}CHO + H_2O = R{-}COOH + R{-}\underset{|}{C}HOH \quad \text{(2. Radikal)}$$

$$R{-}\underset{|}{C}HOH + R{-}CHO = R{-}CH_2OH + R{-}CO- \quad \text{(1. Radikal).}$$

Bei dieser Theorie ist von vornherein nicht zu übersehen, ob Deuterium während der Reaktion eingebaut wird oder nicht, da man das

[1]) H. L. J. BÄCKSTRÖM, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 1460. [2]) K. H. GEIB, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 41. [3]) M. S. KHARASCH, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1510. [4]) F. HABER und R. WILLSTÄTTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 2844.

Verhalten der intermediär gebildeten Radikale gegen schweres Wasser nicht kennt. Man weiß zwar aus den Versuchen von N. R. Trenner, K. Morikawa und H. Taylor[1]) ziemlich sicher, daß das Methylradikal seine Wasserstoffatome leichter austauscht als das Methanmolekül, was theoretisch leicht verständlich ist, da es wegen seiner freien Valenz leichter der Substitutionsreaktion

$$CH_3 + D = CH_2D + H$$

zugänglich ist, als das Methanmolekül der Reaktion

$$CH_4 + D = CH_3D + H.$$

Auch nach den biologischen Dehydrierungsversuchen von Essigsäure in schwerem Wasser von R. Sonderhoff und H. Thomas[2]) könnte man vermuten, daß das $-CH_2-COO^-$-Radikal in schwerem Wasser leicht seine an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome austauscht. Andererseits spricht nach K. Clusius[3]) die Tatsache, daß bei der Elektrolyse von leichter Essigsäure und leichter Propionsäure in schwerem Wasser leichte Kohlenwasserstoffe an der Anode entstehen, dafür, daß die Kohlenwasserstoffradikale CH_3- und CH_3-CH_2-, die wahrscheinlich intermediär entstehen, mit schwerem Wasser keinen Austausch zeigen, ebenso wie das H-Atom mit schwerem Wasser nicht ohne weiteres austauscht[4]). Der Haber-Willstätter-Mechanismus bei der Cannizzaro-Reaktion wäre demnach nur möglich, wenn man eine große Austauschstabilität der $R-CHOH$-Radikale gegen schweres Wasser und schwere Hydroxylionen annimmt.

Während der Befund der vorliegenden Arbeit bezüglich der Haber-Willstätterschen Theorie keine direkte Entscheidung zuläßt, paßt er ausgezeichnet zu den Vorstellungen, die von H. Meerwein und R. Schmidt[5]) über den Mechanismus der Cannizzaroschen Reaktion entwickelt worden sind und für die man im Gegensatz zu dem Kettenmechanismus gewichtige chemische Gründe anführen kann. Meerwein und Schmidt haben ähnliche Wasserstoffübertragungen bei der Reduktion von Aldehyden mit Alkoholaten beobachtet,

[1]) N. R. Trenner, K. Morikawa und H. S. Taylor, J. chem. Physics **5** (1937) 203. [2]) R. Sonderhoff und H. Thomas, Naturwiss. **24** (1936) 570. [3]) K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 261. Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 819. Siehe auch H. Erlenmeyer und W. Schoenauer, Helv. **20** (1937) 222. [4]) K. F. Bonhoeffer und K. Wirtz, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 108. [5]) H. Meerwein und R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **444** (1925) 221.

wobei sie sehr wahrscheinlich machen, daß sich intermediär ein Halbacetal bildet, das nach dem Schema

$$R{-}CHO + MeO{-}CH_2{-}CH_3 = R{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle OMe}{CH}}{-}O{-}CH{-}CH_3$$

$$= R{-}CH_2OMe + CH_3{-}CHO$$

zerfällt.

Sie weisen darauf hin, daß die Hitzezersetzung der Äther in Aldehyd und Kohlenwasserstoff und auch die Spaltung des Benzaldehydacetals in Benzyläthyläther und Acetaldehyd ganz analog verlaufen.

Ätherspaltung:

$$R_1{-}CH_2{-}O{-}\underset{\displaystyle H}{CH}{-}R_2 = R_1{-}CH_3 + R_2{-}CHO$$

Acetalspaltung:

$$C_6H_5{-}\underset{\displaystyle O{-}CH{-}CH_3}{\overset{\displaystyle O{-}CH_2{-}CH_3}{CH}}_{\displaystyle H} = C_6H_5{-}CH_2{-}O{-}C_2H_5 + CH_3{-}CHO$$

Zu dieser Gruppe von Reaktionen gehört nach Meerwein und Schmidt dann auch zwangsläufig die Cannizzarosche Reaktion. Hier bildet sich aus einem Aldehydmolekül und einem Aldehydhydrat, das wie ein Alkohol reagiert, ein halbacetalartiger Körper, der nach dem ganz entsprechenden Schema

$$R{-}CHO + HO{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle OH}{C}}{-}R = R{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle OH}{C}}{-}O{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle OH}{C}}{-}R$$

$$= R{-}CH_2OH + R{-}COOH$$

zerfällt.

Ob dabei die Wasserstoffübertragung direkt erfolgt oder wie beim Keto-Enolgleichgewicht unter Zwischenschaltung der Lösungsmittelmoleküle, ließ sich bisher nicht entscheiden. Der Befund in schwerem Wasser zeigt, daß ersteres der Fall ist. Wenn man sich ein räumliches Bild für diesen Übergang macht, so sieht man, daß das Wasserstoffatom infolge der Winkelung der Valenzen keinen übermäßig großen Weg zurückzulegen hat, wenn es von dem einen Kohlen-

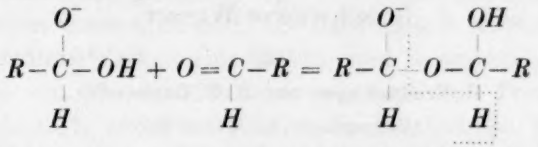
stoff zu dem über die Sauerstoffbrücke gebundenen Kohlenstoffatom übergeht. Zur Veranschaulichung der räumlichen Verhältnisse soll eine Abschätzung des Überganges einerseits bei der Acetonenolisierung, andererseits bei der Halbacetalspaltung gegeben werden.

Die Annäherung, welche das Wasserstoffatom an das Sauerstoffatom beim Aceton bzw. an das Kohlenstoffatom beim Halbacetal maximal erfährt, läßt sich in der Ebene darstellen und unter Zugrundelegung der Atomabstände und Valenzwinkel berechnen. Die Daten sind dem Buch von H. A. Stuart über Molekülstruktur (1934) S. 79 und 83 entnommen. Für den Kernabstand Wasserstoff zu Sauerstoff beim Aceton ergeben sich danach 2·52 Å und für den Abstand Wasserstoff zu Kohlenstoff im Halbacetal (bzw. Äther) 2·20 Å. Dies ist aber nicht etwa die Strecke, die das Wasserstoffatom zurückzulegen hat, da es ja nicht bis zum Kern des später bindenden Atoms, sondern nur bis zu seiner Gleichgewichtslage zu wandern hat, die von dem später bindenden Atom im Fall des Sauerstoffes den Abstand 1·01 Å, im Fall des Kohlenstoffes den Abstand 1·08 Å hat. Zieht man in Ermangelung genauer Kenntnis der künftigen Gleichgewichtslage diese Zahlen von den errechneten Werten 2·52 Å und 2·20 Å ab, so erhält man als zu überwindende Entfernung für das Aceton 1·51 Å und für das Halbacetal 1·12 Å zum Vergleich. Wenn auch dieser Abschätzung nur eine qualitative Bedeutung zukommt, da vor allem die Valenzwinkel des Endproduktes nicht berücksichtigt wurden, so sieht man doch, daß die Wahrscheinlichkeit bei der großen Abstandsempfindlichkeit der Atomkräfte für einen direkten Übergang des Wasserstoffatoms bei der Halbacetal- bzw. Ätherspaltung sehr viel größer ist als z. B. bei der Enolisierung des Acetons. Die Abschätzung macht also die verschiedenartige Wanderung des Wasserstoffes beim Keto-Enolgleichgewicht und bei der Cannizzaro-Reaktion verständlich. Bemerkt sei noch, daß auch die quadratische Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit sowohl von der Aldehyd- als auch von der Alkalikonzentration, die K. H. Geib[1]) für das Furfurol gefunden hat, mit der Meerweinschen Auffassung in bester Übereinstimmung ist. Man hat danach z. B. als ersten Schritt die Bildung eines Aldehydatanions anzunehmen,

$$R-CHO + OH^- = R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CHO}}^-$$

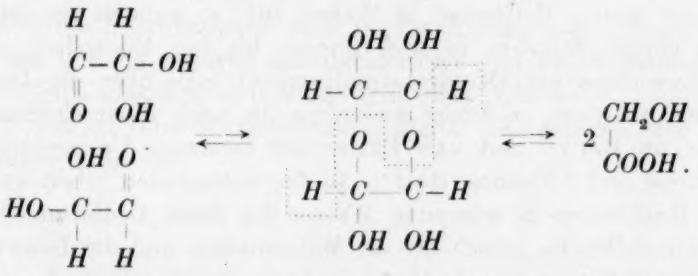
[1]) K. H. Geib, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 41.

als zweiten Schritt die Vereinigung eines Aldehydmoleküls mit einem Aldehydatanion zum Halbacetal



und als dritten Schritt die Spaltung des Halbacetals durch OH-Ionen.

Für die innere Dismutierung des Glyoxals bedarf die bisher entwickelte Vorstellung einer Ergänzung. Aus der Tatsache, daß das Wasserstoffatom direkt von Kohlenstoff zu Kohlenstoff übertragen wird, kann man folgern, daß eine bimolekulare Reaktion vorliegt, da der innermolekulare Sprung eines Wasserstoffatoms äußerst unwahrscheinlich ist. Die Bildung eines einfachen Halbacetals genügt jedoch zur Erklärung nicht, denn es müßte sich dann vornehmlich Glykolaldehyd und Glyoxylsäure und erst sekundär neben Glykol und Oxalsäure die Glykolsäure bilden. Nun hat man chemische Gründe dafür (z. B. die Bildung von Dioxan bei der Destillation von Glykol mit Schwefelsäure), daß der dimeren Form des Glyoxals ein Dioxanring zugrunde liegt. Es bildet sich in diesem Falle aus zwei teilweise hydratisierten Glyoxalmolekülen das Tetraoxydioxan, das ganz entsprechend dem obigen Schema durch eine doppelte Halbacetalspaltung in zwei Moleküle Glykolsäure zerfällt:



Der Mechanismus, der hier für die innere Cannizzarosche Reaktion angenommen wird, gibt, wie in einer folgenden Arbeit gezeigt werden soll, vielleicht einen Hinweis für einen möglichen Mechanismus bei der Umwandlung von Glucose in Fructose.

Untersuchungen über Hexosenumlagerungen in schwerem Wasser.

Von

H. Fredenhagen und **K. F. Bonhoeffer.**

(Eingegangen am 17. 1. 38.)

1. Die basenkatalysierte Mutarotation der *d*-Glucose wird in schwerem Wasser untersucht; dabei wird kein Einbau von Deuterium gefunden. Der Mechanismus der Mutarotation wird vom Standpunkt der allgemeinen Basenkatalyse diskutiert.

2. Bei der alkalischen Umlagerung von Glucose in Fructose wird gefunden,

a) daß Glucose sich bei Zimmertemperatur zu Fructose umlagern läßt, ohne daß Deuterium eingebaut wird. Daraus ergibt sich, daß diese Umwandlung sicherlich nicht, wie bisher stets angenommen, über die gemeinsame Enolform erfolgt. Es wird zur Deutung ein Mechanismus vorgeschlagen, der Ähnlichkeit zu der in der vorangehenden Arbeit herangezogenen Deutung der Cannizzaroschen Reaktion besitzt und möglicherweise über ein dimeres Zwischenprodukt verläuft.

b) daß Glucose bei 40° unter Einbau von 1 bis 2 Atomen Deuterium umgelagert wird, was sich am einfachsten durch die übliche Keto-Enolumwandlung erklären läßt.

3. Die alkalische Umlagerung der Tetramethylglucose in Tetramethylmannose, bei welcher ein Mechanismus nach 2a nicht möglich ist, verläuft unter Einbau von einem Atom Deuterium und läßt sich ebenfalls über die Enolform erklären.

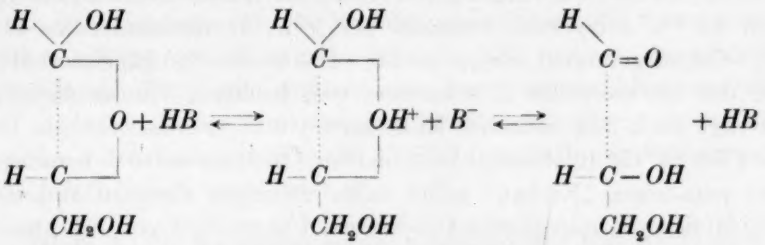
4. Bei der fermentativen Umlagerung von Fructose-6-phosphorsäureester in Glucose-6-phosphorsäureester wird Einbau von Deuterium gefunden.

Löst man *α*-*d*-Glucose in Wasser auf, so wandelt sie sich im Laufe einiger Stunden in *β*-*d*-Glucose bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes um (Mutarotation); macht man aber die Lösung schwach alkalisch, so findet außerdem die nach ihren Entdeckern Lobry de Bruyn und van Ekenstein benannte Umlagerung zu *d*-Fructose und *d*-Mannose statt[1]). In der vorliegenden Arbeit werden beide Reaktionen in schwerem Wasser auf ihren Deuteriumeinbau hin untersucht, da jedoch für die Mutarotation und die Lobry de Bruyn-van Ekensteinsche Umlagerung verschiedene Gedankengänge leitend waren, sollen sie im folgenden getrennt behandelt werden. Im Zusammenhang mit der alkalischen Umlagerung der Glucose werden außerdem die Umlagerungen von Tetramethylglucose in Tetramethylmannose und von Fructose-6-phosphorsäureester in Glucose-6-phosphorsäureester untersucht.

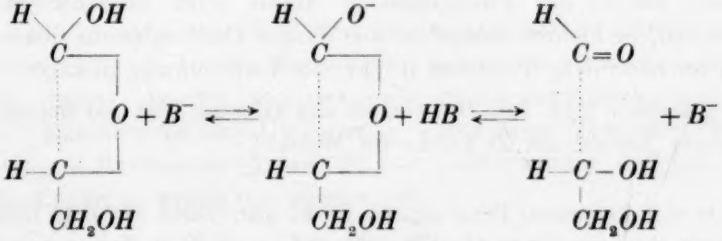
[1]) L. de Bruyn und van Ekenstein, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **14** (1895) 203; **15** (1896) 92.

Die Umwandlung von α- in β-*d*-Glucose.

Die Mutarotation gehört zu den Flüssigkeitsreaktionen, die kinetisch am besten untersucht sind. Sie zeigt nach J. N. Brönsted und E. A. Guggenheim[1]) allgemeine Säuren- und Basenkatalyse, d. h. sie wird sowohl von Protonendonatoren als auch von Protonenakzeptoren beschleunigt, und zwar wächst die katalytische Wirksamkeit mit wachsender Säuren- bzw. Basenstärke. Nach T. M. Lowry[2]) nimmt man an, daß bei der Umwandlung der α- (bzw. β)-Glucose zunächst der Pyranring (Cycloform) geöffnet wird, und daß die offene Form dann beim wieder erfolgenden Ringschluß sowohl α- als auch β-Form bilden kann. Für die Säurenkatalyse ist von K. F. Bonhoeffer und O. Reitz[3]) ein entsprechendes Schema im einzelnen entworfen worden, das sowohl die Tatsache der „allgemeinen" Säurenkatalyse als auch das Verhalten in schwerem Wasser verständlich macht. Die Ringöffnung erfolgt danach folgendermaßen:



Für die Basenkatalyse wäre es das Natürlichste anzunehmen, daß sich nur die zeitliche Aufeinanderfolge von Protonenaufnahme und -abgabe umkehrt, so daß an Stelle eines [Glucose H]$^+$- ein [Glucosat]$^-$-Ion als Intermediärprodukt auftritt. Das Schema sähe dann folgendermaßen aus:



[1]) J. N. Brönsted und E. A. Guggenheim, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 2554.
[2]) T. M. Lowry, J. chem. Soc. London **127** (1925) 1384. [3]) K. F. Bonhoeffer und O. Reitz, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 135.

Diese Annahme stößt aber auf gewisse Schwierigkeiten, wenn man die Tatsache der allgemeinen Basenkatalysierbarkeit der Reaktion deuten will, wie in der Diskussion ausgeführt werden wird. Es wäre an sich auch durchaus möglich, daß bei der basenkatalysierten Mutarotation, genau wie bei der basenkatalysierten Acetonenolisierung und Nitromethanumlagerung[1]), der Primärschritt die Abtrennung eines Protons aus einer Kohlenstoffbindung wäre. Wenn dies der Fall ist, so müßte mit der basenkatalysierten Mutarotation ein Deuteriumeinbau in schwerem Wasser Hand in Hand gehen. Um diese Frage zu entscheiden, wurden die folgenden Versuche unternommen.

Experimentelles.

Von den zwölf Wasserstoffatomen der Glucose treten die fünf *H*-Atome der Hydroxylgruppen in sofortigen Austausch mit dem Wasser, was bei Verwendung von schwerem Wasser einem D_2O-Gehalt von 41·7% entspricht, während bei sechs Deuteriumatomen 50% D_2O-Gehalt gefunden werden müßte. Das Geschwindigkeitsverhältnis für die Mutarotation in schwerem und leichtem Wasser k_{D_2O}/k_{H_2O} beträgt nach den neuesten Messungen[2]) 0·38, woraus sich als Umsatz bei 18° für 10 Minuten 10% und für 150 Minuten 80% berechnen. Bei parallelem „Einbau" sollte daher zwischen einer 10 und einer 150 Minuten mutarotierten Glucose ein Unterschied von 0·7 Atomen *D* pro Molekül, d. h. von 5·8% im D_2O-Gehalt, bestehen.

Zur Untersuchung wurden etwa 10 mg wasserfreie *α*-*d*-Glucose unter Luftausschluß in 0·2 cm³ D_2O (99·6%ig) gelöst; das Wasser wurde teils sofort nach dem Auflösen, teils nach einer Reaktionszeit von 2 bis 3 Stunden bei Zimmertemperatur abdestilliert. Gearbeitet wurde, wie in der vorangehenden Arbeit beim Benzaldehyd beschrieben, in kleinen Röhrchen aus Jenaer Geräteglas, in denen die Glucose nach dem Trocknen direkt zur Verbrennung gelangte.

Tabelle 1 gibt den D_2O-Gehalt der Glucose und die daraus errechnete Anzahl der *D*-Atome im Molekül.

---

[1]) K. J. Pedersen, Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. **12** (1932) 1. O. Reitz, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 363. [2]) W. H. Hamill und V. K. La Mer, J. chem. Physics **4** (1936) 395. E. A. Moelwyn-Hughes, R. Klar und K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 113. E. Pascu, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 745.

Tabelle 1. Die Mutarotation der *d*-Glucose.

Minuten	% D_2O	Anzahl *D*-Atome im Mol.
7	41·7	5·00
10	41·2	4·94
125	41·0	4·92
140	41·9	5·03
160	43·0	5·15
		Mittelwert 5·01 ± 0·12

Bei den in möglichst kurzer Zeit aufgearbeiteten Proben ist die halbe Zeit vom Beginn der Auflösung bis zur Beendigung der Destillation als Reaktionszeit angegeben, da es bei diesem Verfahren nicht möglich ist genau zu bestimmen, wie lange die Glucose mutarotiert hat. Die Tabelle zeigt, daß nur die fünf Hydroxylgruppen der Glucose schwer geworden sind, daß also kein „Einbau" stattfindet.

Zur Sicherstellung des Ergebnisses wurden außerdem Rückaustauschversuche gemacht. Dazu wurde das Lösungswasser nach einer Reaktionszeit von 150 Minuten abdestilliert, die Glucose zweimal möglichst schnell mit je 0·2 cm³ H_2O rückausgetauscht und getrocknet. Bei einem Einbau von Deuterium sollten jetzt etwa 6% D_2O-Gehalt des Verbrennungswassers gefunden werden, doch wurden tatsächlich, wie Tabelle 2 zeigt, innerhalb der Fehlergrenzen 0·0% D_2O-Gehalt beobachtet.

Tabelle 2. Die Mutarotation der *d*-Glucose mit Rückaustausch.

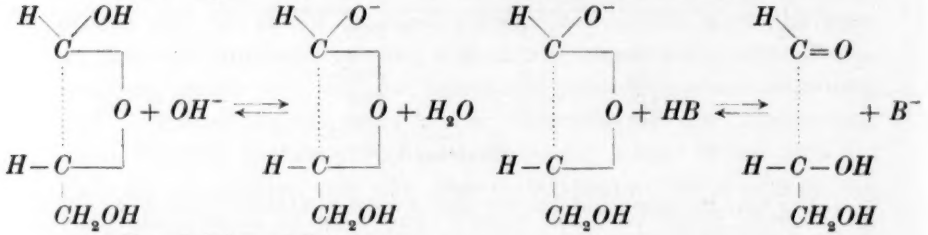
1. Rückaustausch	2. Rückaustausch	% D_2O	Anzahl *D*-Atome im Mol.
4 Min.	3 Min.	0·1	0·01
3 „	4 „	0·3	0·04
4 „	4 „	0·2	0·02
			Mittelwert 0·02 ± 0·04

Die bisher mitgeteilten Versuche wurden alle in neutralem D_2O durchgeführt, da bei der Mutarotation bereits die Wassermoleküle als Base wirken. Aus den im Zusammenhang mit der Lobry de Bruyn-van Ekensteinschen Umlagerung gemachten Versuchen in gesättigtem Kalkwasser (Tabelle 3) geht jedoch hervor, daß für alkalische Lösungen genau das gleiche gilt.

Diskussion des Ergebnisses.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß der Primärschritt nicht in der Ablösung eines Protons von einer Kohlenstoffbindung durch

die katalysierende Base bestehen kann. Man kommt daher dazu, doch das obige Schema in der etwas modifizierten Form



Vorgleichgewicht

anzunehmen.

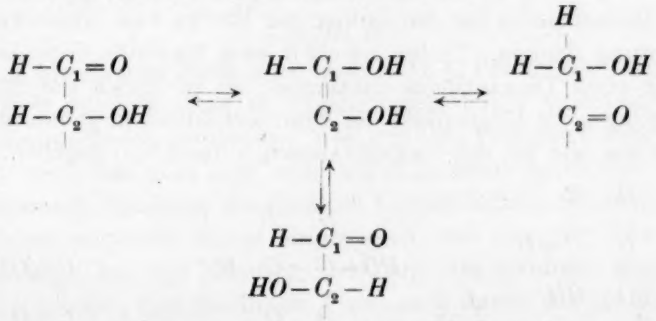
Die obenerwähnte Schwierigkeit für die Vorstellung einer allgemeinen Basenkatalyse besteht darin, daß, wie wir wissen, die Protonen aus den Hydroxylgruppen sich unmeßbar schnell mit den Wasserstoffatomen des Wassers austauschen, so daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht in der Abtrennung eines Wasserstoffions aus einer Hydroxylgruppe bestehen kann. Es muß vielmehr das sich bildende Glucosation sofort in der Gleichgewichtskonzentration vorhanden sein; diese Gleichgewichtskonzentration aber ist eindeutig festgelegt durch die Hydroxylionenkonzentration der Lösung und kann durch die wesentlich langsamer verlaufende Gesamtreaktion nicht geändert werden.

Wenn man nun im Sinne der BRÖNSTEDschen allgemeinen Basenkatalyse findet, daß bei konstanter Hydroxylionenkonzentration starke Basen eine stärkere katalytische Wirkung haben als schwache Basen, so kann dieser Geschwindigkeitsunterschied nicht auf einer Änderung der intermediären Glucosationenkonzentration beruhen, sondern die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit bei Benutzung verschiedener Basen muß auf der verschiedenen Umwandlungsgeschwindigkeit des Glucosations in die offene Form der Glucose beruhen. Man muß annehmen, daß diese Umwandlung durch die undissoziierten Säuremoleküle bewirkt wird, welche den verwendeten Katalysatorbasen korrespondieren. Diese undissoziierten Säuremoleküle sind in um so größerer Konzentration vorhanden, je schwächer die Säure, d. h. je stärker die ihnen korrespondierende Base ist, und sie werden ihrer Konzentration entsprechend eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken können. Die Geschwindigkeit wird danach bestimmt durch die Konzentration der Glucosationen, d. h. durch den p_H-Wert, einerseits und durch die Konzentration aller

undissoziierten Säuren, die an die Glucosationen Protonen mit verschiedener Geschwindigkeit anlagern, andererseits. Diese Auffassung von dem Mechanismus der allgemeinen Basenkatalyse bei der Mutarotation entspricht vollkommen den Verhältnissen, wie wir sie bei der allgemeinen Säurenkatalyse der Acetonenolisierung finden, wo auf ganz analoge Weise die Tatsache der allgemeinen Säurenkatalyse mit der Ausbildung eines Vorgleichgewichtes zwischen Substrat und Wasserstoffion in Einklang gebracht werden kann[1]).

Die Umlagerung von *d*-Glucose in *d*-Fructose und *d*-Mannose, von Tetramethylglucose in Tetramethylmannose und von Fructose-6-phosphorsäureester in Glucosephosphorsäureester.

Die Umlagerung von *d*-Glucose in *d*-Fructose und *d*-Mannose in alkalischer Lösung ist meist von störenden Nebenreaktionen begleitet; nach M. L. Wolfram und W. L. Lewis[2]) lassen sich diese Nebenreaktionen (Bildung von Zuckersäuren usw.) durch Verwendung von gesättigtem Kalkwasser weitgehend vermeiden. Sie erhielten nach 12 Tagen eine sich nicht mehr ändernde Zusammensetzung von 63·4% Glucose, 30·9% Fructose und 2·4% Mannose; ein Gleichgewicht liegt jedoch dabei nicht vor, da von Fructose und Mannose ausgehend andere Endzusammensetzungen gefunden wurden. Zur Erklärung der Umwandlung nahm schon J. U. Nef[3]) als Zwischenstufe die für alle drei Hexosen gleiche Enolform an.



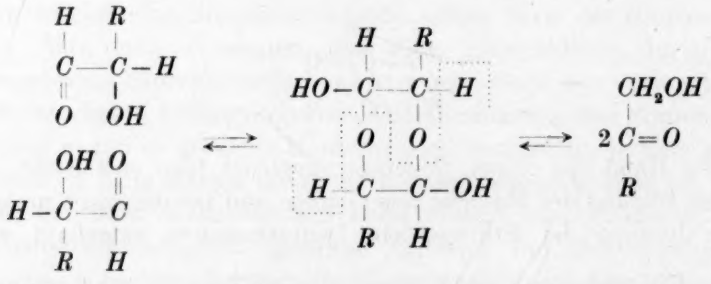
An Hand des obigen Schemas überzeugt man sich leicht, daß bei der Bildung der Mannose aus Glucose und bei der nicht umkehrbaren Bildung der Fructose ein Deuteriumatom eingebaut wird,

[1]) K. F. Bonhoeffer und O. Reitz, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 135.
[2]) M. L. Wolfram und W. L. Lewis, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 837.
[3]) J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. **357** (1907) 294; **376** (1910) 114.

während bei beliebig vielen Durchgängen durch das Gleichgewicht zwischen Fructose und der Enolform die beiden Wasserstoffatome am Kohlenstoff 1 und 2 durch Deuteriumeinbau ersetzt werden. Im Zusammenhang mit einer Arbeit[1]) über die Bildung von Polysacchariden aus Hexosen durch wachsende Hefe, bei der ein beträchtlicher Einbau gefunden wurde, war es nun interessant festzustellen, ob durch diese Hexosenumwandlung tatsächlich eine Einbaumöglichkeit gegeben ist.

Die Versuche hatten nun das überraschende Ergebnis, daß bei Zimmertemperatur kein Einbau von Deuterium gefunden wurde, obwohl die Reaktion stattgefunden hatte, wie durch polarimetrische Beobachtung und durch Titration des Aldosegehaltes in einem Parallelversuch gezeigt werden konnte. Erst beim Arbeiten in stärker alkalischen Lösungen oder bei Temperaturen über 35° wurde ein Einbau bis zu 2 Atomen Deuterium gefunden, der jedoch durch Nebenreaktionen (Braunwerden der Lösung) gestört war und deshalb keine reproduzierbaren Werte gab.

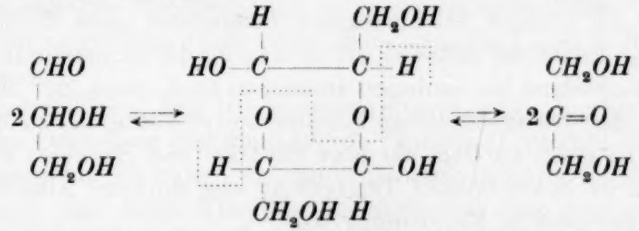
Angesichts des Ergebnisses, daß es möglich ist, Glucose in Fructose ohne Einbau von Deuterium umzuwandeln, entstand die Frage, ob der Weg über die Enolform als Zwischenstufe die einzige Erklärung für das Zustandekommen der Hexosenumwandlung ist, oder ob es einen anderen Weg gibt, der ohne Einbau verläuft. In Analogie zu der Dismutierung des Glyoxals[2]) könnte man z. B. an einen ähnlichen Mechanismus für die Lobry de Bruyn-van Ekensteinsche Umlagerung denken. Treten nämlich zwei Moleküle Glucose unter Bildung eines Dioxanringes zusammen, so ist durch die Spaltung dieses Ringes die Möglichkeit der Fructosebildung in genau der gleichen Weise wie bei der Cannizzaroschen Reaktion gegeben.



[1]) G. Günther und K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 185.
[2]) Siehe vorangehende Arbeit.

Bildet sich auch nur in verschwindender Konzentration und für kurze Zeit diese dimere Zuckerform und zerfällt sie in der durch die punktierte Linie gekennzeichneten Weise, so wandelt sich Glucose in Fructose um, ohne dabei ein Enol zu bilden und ohne daß Deuterium eingebaut wird. Die Bildung von Mannose kann nach diesem Mechanismus nur als Weiterreaktion von der Fructose aus erfolgen, doch bedeutet vielleicht gerade diese Tatsache eine Stütze des obigen Reaktionsschemas, denn es wird dadurch verständlich, weshalb bei der Umlagerung vorwiegend Fructose und nur verschwindend Mannose gebildet wird.

Eine weitere Stütze kann in dem Verhalten des Glycerinaldehyds erblickt werden, von dem man weiß, daß er in kristallisiertem Zustand und auch in Lösung in einer dimeren Form besteht. Für diese dimere Form haben schon A. Wohl und C. Neuberg[1]) auf Grund des analogen Verhaltens des Glykolaldehyds und des Dioxyacetons eine halbacetalartige Struktur in der gleichen Weise angenommen, wie es oben für das kurzlebige dimere Zwischenprodukt bei der Hexosenumwandlung geschehen ist.



Aus der dimeren Form kann nach H. O. L. Fischer, C. Taube und E. Baer[2]) durch Kochen in Pyridinlösung leicht monomolekulares Dioxyaceton gewonnen werden, was von den Verfassern zwar anders erklärt wird, was man aber wohl am einfachsten durch eine analoge dismutierende Spaltung des dimeren Glycerinaldehyds deuten kann.

Es sei weiterhin darauf hingewiesen, daß man zur Bildung des Dioxanringes bei den Hexosen nicht von der Oxoform auszugehen braucht, sondern daß die dimere Form auch direkt aus der Ringform entstehen könnte.

Eine ernstliche Schwierigkeit bereitet jedoch dieser Theorie das Verhalten der 2,3,4,6-Tetramethylglucose, die sich in glatter und

[1]) A. Wohl und C. Neuberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **33** (1900) 3097.

[2]) H. O. L. Fischer, C. Taube und E. Baer, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 479.

umkehrbarer Reaktion zu Tetramethylmannose umlagern läßt, während die entsprechende Fructose nicht entstehen kann, weil die *OH*-Gruppe am Kohlenstoff 2 jetzt methyliert ist. Die Erklärung über eine Dioxanringstruktur versagt, da sich weder ein Dioxanring bilden kann, noch die Entstehung von Mannose über die dimere Ringform möglich ist, während die Reaktion durch das Enolschema gut wiedergegeben wird. Es schien deshalb wissenswert, die Einbaumöglichkeiten von Tetramethylglucose bei der Umlagerung in Tetramethylmannose in schwerem Wasser kennenzulernen. Dabei zeigte es sich, daß mit dieser Reaktion, die erst bei etwas höherer Temperatur eintritt als die Umlagerung der Glucose, stets ein Einbau von 1 Atom Deuterium verknüpft ist, wie es der Mechanismus über die Enolform als Zwischenstufe verlangt. Da keine Fructose entstehen kann, ist der Einbau eines zweiten Deuteriumatoms in diesem Falle unmöglich.

Die Versuche ergeben also erstens, daß die Umlagerung der Tetramethylglucose mit parallelem Einbau von 1 Atom Deuterium verläuft, zweitens, daß die Glucose unter den gleichen Bedingungen einen Einbau bis zu 2 Atomen Deuterium zeigt, und drittens, daß es möglich ist, Glucose bei niedrigerer Temperatur ohne Einbau umzulagern. Es scheint daher so, als ob man für die Hexosenumlagerung zwei verschiedene Mechanismen annehmen muß, einen, der über eine bimolekulare Zwischenstufe zu Fructose und erst sekundär zu Mannose führt, und einen zweiten, der über die Oxo- und Enolform verläuft, aber erst bei etwas höherer Temperatur oder stärkerer Alkalikonzentration merklich in Erscheinung tritt.

Auf Anregung von Herrn O. Meyerhof haben wir auch eine fermentative Hexosenumwandlung untersucht. Es läßt sich nicht voraussehen, wie das Ferment dabei in die Reaktion eingreift und welchen Mechanismus es bevorzugt. Zur Untersuchung gelangte die Umlagerung, die Fructose-6-phosphorsäureester (Neuberg-Ester) zu Glucose-6-phosphorsäureester (Robison-Ester) mit Hilfe von Phosphorhexomutase (nach O. Meyerhof) zeigt. Der Umsatz bei 28° führt zu etwa 60 bis 70% Glucose und 30 bis 40% Fructose, während das Auftreten von Mannose nicht beobachtet wurde[1]). Der Ablauf der Reaktion in schwerem Wasser ergab einen parallelen Einbau von 1 Atom Deuterium; doch verlief die Reaktion nicht vollständig, da das Ferment vorzeitig ausfiel, und es ist deshalb wahrscheinlich,

[1]) K. Lohmann, Biochem. Z. **262** (1933) 137.

daß bei voller Gleichgewichtseinstellung bis zu 2 Atomen Deuterium eingebaut werden. Die Versuche deuten darauf hin, daß die fermentative Hexosenumlagerung über die Enolform verläuft. Im Zusammenhang mit der erwähnten Arbeit über die Bildung der Polysaccharide in Hefe kann jedenfalls gesagt werden, daß durch die Hexosenumwandlung der Einbau von 2 Atomen Deuterium auf einen Hexosebaustein erklärt werden kann, daß aber angesichts der zum Teil wesentlich höheren Einbauwerte bei der Bildung der Polysaccharide diese Erklärung nicht ausreicht.

Experimentelles.

1. Die alkalische Umlagerung der *d*-Glucose.

Für jeden Versuch wurden 18 mg α-*d*-Glucose in 0·1 cm³ an Calciumoxyd gesättigtem D_2O (99·6%ig) gelöst, die etwa 1 mol. Lösung in ein Röhrchen eingeschmolzen und einige Tage in den Thermostaten gestellt. Nach dem Öffnen des Röhrchens wurde mit Kohlensäure neutralisiert und das D_2O im Vakuum abdestilliert; das Hexosengemisch wurde entweder gleich getrocknet und verbrannt, oder es wurden vor dem Trocknen, wie es in den meisten Fällen geschah, die Hydroxylgruppen durch zweimaliges schnelles Lösen in H_2O rückausgetauscht.

Es ergab sich, daß bei Zimmertemperatur bei durchschnittlich 25° kein Deuterium eingebaut wurde (Tabelle 3), obwohl die Reaktion stattgefunden hatte, wie durch parallele polarimetrische Beobachtungen und durch Titration des Aldosegehaltes gezeigt werden konnte (Tabelle 4). Die Titration wurde nach einer Ausführungsvorschrift vorgenommen, die von F. Auerbach und R. Bodländer[1]) für die Methode von R. Willstätter und G. Schudel[2]) ausgearbeitet worden ist.

Tabelle 3. Die Umlagerung von *d*-Glucose in gesättigtem Kalkwasser.

Versuchsart	Zeit d	Temp. Grad	D_2O %	Anzahl *D*-Atome im Mol.
Zweimal Rückaustausch	18	25	0·4	0·05
„ „	18	25	0·4	0·05
„ „	18	25	0·2	0·02
„ „	18	25	0·3	0·04
				Mittelwert 0·04 ± 0·04

[1]) F. Auerbach und R. Bodländer, Z. angew. Ch. **36** (1923) 602.

[2]) R. Willstätter und G. Schudel, Ber. dtsch. chem. Ges. **51** (1918) 780.

Tabelle 4. Optische Drehung und Titration der Aldosen.

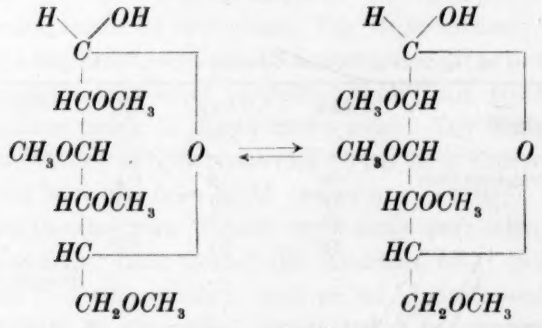
Zeit d	Temp. Grad	Aldosen %	Ketosen %	α Grad	$[\alpha]$ Grad
0	25	100·0	0·0	9·39	52·2
6	25	88·8	11·2	—	—
12	25	77·8	22·2	3·92	21·8
17	25	72·8	27·2	3·07	17·1
53	25	63·8	36·2	1·68	9·3

Die Werte der Tabelle 4 stimmen befriedigend mit den Angaben von WOLFRAM und LEWIS[1]) überein. Beim Arbeiten in stärker alkalischer Lösung oder bei höherer Temperatur wurde dann ein Einbau von Deuterium gefunden, der jedoch durch Nebenreaktionen (Braunwerden der Lösung) gestört war, und deshalb keine reproduzierbaren Werte gab (Tabelle 5).

Tabelle 5. Umlagerung von *d*-Glucose mit Deuteriumeinbau.

Versuchsart	Lösung	Zeit d	Temp. Grad	D_2O %	Anz. *D*-Atome im Mol
Zweimal Rückaust.	ges. an *CaO*	5	34	1·1	0·13
„ „	„ „ *CaO*	6	34	1·1	0·13
Einmal „	„ „ *CaO*	6	40	5·8	0·70
„ „	„ „ *CaO*	6	40	9·0	1·08
Zweimal „	„ „ *CaO*	10	40	14·4	1·73
„ „	„ „ *CaO*	10	40	2·2	0·26
„ „	Übersch. *CaO*	10	25	13·1	1·57
Ohne „	0·2 norm. *KOH*	2	25	47·4	0·68
„ „	0·2 „ *KOH*	3	38	54·2	1·50

2. Die alkalische Umlagerung von Tetramethylglucose in Tetramethylmannose.



[1]) M. L. WOLFRAM und W. L. LEWIS, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 837.

Nach den Angaben von W. N. HAWORTH[1]) wurde 2,3,4,6-Tetramethylglucose aus α-Methylglucosid im Laboratorium von Herrn HELFERICH unter dessen Anleitung hergestellt, dem wir an dieser Stelle für sein freundliches Interesse an der Arbeit danken möchten; sie zeigte einen Schmelzpunkt von 85° bis 86° und eine spezifische Drehung von 82·1°.

Von der so gewonnenen 2,3,4,6-Tetramethylglucose wurden 23·2 mg in 0·1 cm³ gesättigtem schweren Kalkwasser gelöst und in einem Röhrchen eingeschmolzen ein paar Tage in den Thermostaten gestellt. Da bei Zimmertemperatur im Gegensatz zur Glucose keine merkliche Änderung des Drehwertes beobachtet werden konnte, wurde bei 42° gearbeitet; dabei zeigte die spezifische Drehung in 3 Tagen eine Abnahme von 82·3° auf 46·9°, was nach den Angaben von WOLFRAM und LEWIS[2]) einem etwa 90%igen Fortgang der Reaktion entspricht. Um zu prüfen, ob keine Nebenreaktionen stattgefunden haben, wurde gleichzeitig der Aldosegehalt durch Titration bestimmt und zu 97·7% gefunden. Bei den Versuchen in schwerem Wasser wurde, wie Tabelle 6 zeigt, ein Einbau von etwa 1 Atom Deuterium gefunden. Da Tetramethylglucose 20 Wasserstoffatome im Molekül enthält, wovon nur 1 an Sauerstoff gebunden ist, bedeuten 10% beim Arbeiten ohne Rückaustausch und 5% beim Arbeiten mit zweimaligem Rückaustausch einen Einbau von 1 Atom Deuterium.

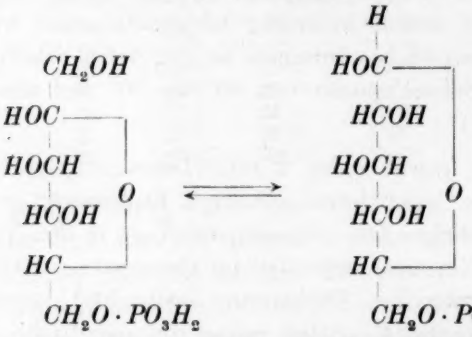
Tabelle 6.

Die Umlagerung von Tetramethylglucose in Tetramethylmannose.

Versuchsart	Zeit d	Temp. Grad	D_2O %	Anzahl *D*-Atome im Mol.
Zweimal Rückaustausch	4	42	2·71	0·54
„ „	4	42	4·04	0·81
„ „	7	42	3·48	0·70
„ „	7	42	4·12	0·82
„ „	10	42	5·42	1·08
Ohne „	10	42	9·10	1·82 (0·82)
„ „	10	42	8·98	1·80 (0·80)
				Mittelwert 0·78 ± 0·10

[1]) W. N. HAWORTH, J. chem. Soc. London **107** (1915) 8. [2]) M. L. WOLFRAM und W. L. LEWIS, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 837.

3. Die fermentative Umlagerung von Fructose-6-phosphorsäureester in Glucose-6-phosphorsäureester.



Fructose-6-phosphorsäureester (NEUBERG-Ester) — Glucose-6-phosphorsäureester (ROBISON-Ester)

Gleichgewichtsester (EMBDEN-Ester).

Die Arbeitsvorschrift für die Umlagerung ist teils einer persönlichen Mitteilung von Herrn Prof. O. MEYERHOF, teils einer Arbeit von K. LOHMANN[1]) entnommen. Der NEUBERG-Ester lag in Form seines Bariumsalzes vor; von diesem wurden 80 mg in 8 cm³ D_2O (31·3%ig) gelöst und durch Zugabe der entsprechenden Menge Natriumsulfat in das Natriumsalz umgesetzt; das ausfallende Bariumsulfat wurde mit einer Glasfilternutsche abfiltriert. (Zum Arbeiten mit D_2O-haltigen Lösungen müssen stets Glasfilter verwandt werden, da Papierfilter austauschbare Wasserstoffatome enthalten.) Von der Phosphorhexomutase (Muskelextrakt-Trockenpulver) wurden 40 mg in 8 cm³ D_2O (31·3%ig) verrieben und nach Abtrennung des Ungelösten (Glasfilter) mit der Lösung des NEUBERG-Esters versetzt. Den NEUBERG-Ester und das Ferment hat Herr Prof. O. MEYERHOF freundlicherweise zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle herzlich danken möchten. Nach 1stündigem Umsatz bei 28° wird das Eiweißferment durch Zugabe von fester Trichloressigsäure ausgefällt und abfiltriert. (Da die Reaktion beendet ist und ein Rückaustausch der *OH*-Gruppen ohnehin erstrebt wird, können von jetzt an auch Papierfilter zur Anwendung kommen.) Die Lösung wird mit Bariumcarbonat neutralisiert und nach Abtrennen des Niederschlages durch Vakuumdestillation auf etwa

[1]) K. LOHMANN, Biochem. Z. **262** (1933) 137.

$^1/_2$ cm³ eingedampft. Aus der so konzentrierten Lösung werden die Bariumsalze der beiden Ester durch Äthylalkohol gefällt, der Niederschlag wird wieder in H_2O gelöst, nochmals mit Alkohol gefällt und nach gründlicher Trocknung im Exsiccator zur Bestimmung des D_2O-Gehaltes verbrannt. Das zweimalige Fällen mit Alkohol dient einerseits zur Reinigung, andererseits zum Rückaustausch der OH-Gruppen. Die bei der Messung des D_2O-Gehaltes gefundenen Werte gibt Tabelle 7. Da der Ester 11 Wasserstoffatome enthält, entsprechen 9·09% D_2O-Gehalt einem Einbau von 1 Atom Deuterium.

Tabelle 7. Die Umlagerung des NEUBERG-Esters in den ROBISON-Ester.

Versuchsart	Zeit Std.	Temp. Grad	D_2O %	Anzahl D-Atome im Mol.
Zweimal Rückaustausch	1	28	6·45	0·71
„ „	1	28	6·29	0·69
				Mittelwert 0·70 ± 0·07

Der Fortgang der Reaktion wurde in einem Parallelversuch durch Titration des Aldosegehaltes nach WILLSTÄTTER und SCHUDEL[1]) verfolgt (Tabelle 8).

Tabelle 8. Titration des Aldosegehaltes.

Zeit Std.	Temperatur Grad	Reduktionswert %	Umsatz %
0	—	6·1	0
0	—	6·3	
1	28	43·5	etwa 65
1	28	38·1	
1	28	40·5	
1	28	44·5	

Der Reduktionswert des reinen NEUBERG-Esters stimmt mit der Angabe von K. LOHMANN[2]) gut überein; der gefundene Aldosegehalt entspricht einem Umsatz von etwa 65%, was vermutlich darauf beruht, daß das Ferment nach 20 Minuten bereits anfing auszufallen und die Reaktion dadurch vorzeitig zum Stillstand kam. Die Titration des Reaktionsfortganges stimmt gut mit dem gefundenen Einbauwert von 0·7 Atomen Deuterium überein.

[1]) R. WILLSTÄTTER und G. SCHUDEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **51** (1918) 780. F. AUERBACH und R. BODLÄNDER, Z. angew. Ch. **36** (1923) 602. [2]) K. LOHMANN, Biochem. Z. **262** (1933) 137.

Bücherschau.

Fortschritte der Photographie. Herausgegeben von E. Stenger, Berlin-Charlottenburg, unter besonderer Mitwirkung von H. Staude, Berlin-Tempelhof (Erg. d. angew. physik. Chem., Bd. V). Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938. XIV, 415 S. 78 Fig. im Text. Geh. 33.— RM., Lwd. 35.— RM.

Das Buch ist als 5. Band der „Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie" (begründet von M. Le Blanc, Leipzig) dem Meister der deutschen photographischen Forschung Prof. Robert Luther zu seinem 70. Geburtstag gewidmet: Sechs von den neun Verfassern dieser Sammlung von Übersichtsberichten über die Entwicklung des Gesamtgebietes der Photographie (etwa im letzten Jahrzehnt) stammen aus der Dresdener Schule Luthers.

Die Fachwelt wird diesen Sammelband auf das Wärmste begrüßen, denn die Verfasser, die fast ausnahmslos in den Fachgebieten, über die sie berichten, beruflich tätig sind, haben sich bemüht, den behandelten Stoff erschöpfend darzustellen. Im einzelnen kommen folgende Themen zum Vortrag: W. Meidinger, Berlin „Das latente Bild"; H. Socher, München „Fortschritte der Emulsionstechnik"; H. Staude, Berlin „Die Behandlung photographischer Schichten"; K. Mayer, Berlin-Zehlendorf „Die optischen Sensibilisatoren"; W. Falta, Berlin „Photographische Papiere und ihre Bewertung"; F. Lühric, Berlin-Zehlendorf „Chemie der farbenphotographischen Verfahren"; K. Räntsch, Jena „Einiges zur Optik der Farbenverfahren"; W. Petzold, Braunschweig „Belichtungsmesser"; M. P. Schmidt, Wiesbaden-Biebrich „Diazotypiepapiere und -filme".

In der Tat kann man sich aus diesen Zusammenstellungen über den Stand von Forschung und Technik in den einzelnen Gebiete gut unterrichten, da auch das Patent-Schrifttum eingehend berücksichtigt wird. Dabei war es natürlich nicht zu vermeiden, daß im Rahmen des ganzen Werkes, bei dem übrigens Überschneidungen geschickt vermieden wurden, manche Gebiete weniger hervortraten, so z. B. die Sensitometrie (eine Besprechung des deutschen DIN-Prüfungsverfahrens zur Messung der Empfindlichkeit photographischer Schichten fehlt leider), ferner die Röntgenphotographie und der Fragenkomplex: Auflösungsvermögen, Körnigkeit, Lichthof. Anderen wichtigen Gebieten wird dafür — durchaus berechtigt — breiterer Raum gewährt: Farbenphotographie, Belichtungsmesser, Diazotypie. Da bei dem wachsenden Interesse, dem die Photographie allerorten begegnet, anzunehmen ist, daß das Werk sehr bald die ihm gebührende Verbreitung und damit einen raschen Absatz finden wird, können in einer Neuauflage — oder Ergänzungsauflage — die kleinen Mängel und die bisweilen vielleicht etwas einseitige Darstellung leicht ausgeglichen werden. Im ganzen wird das Buch jedenfalls für die nächsten Jahre zum unentbehrlichen Ratgeber der Fachwelt werden.

J. Eggert.

Holluta, J., Die Chemie und chemische Technologie des Wassers. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag. 231 S. 24 Abb. und 22 Tabellen. Geh. 14.80 RM., geb. 16.60 RM.

Die großen Fortschritte, die die Wasserchemie in den letzten Jahren auf chemischem, wie physikalischem als auch biochemischem Gebiete zu verzeichnen hat, haben den Verf. veranlaßt, unter dem Titel „Die Chemie und chemische

Technologie des Wassers" ein Werk herauszubringen, das die Zusammensetzung, Eigenschaften und chemische Verhalten des Wassers in allen seinen technologischen Beziehungen umfassen soll.

Bei Beschreibung der physikalischen Eigenschaften geht der Verf. etwas tief in die Anfangsgründe der Chemie, wohl mit Rücksicht auf die Tatsache, daß das Buch nicht lediglich für Wasserchemiker, sondern auch für alle anderen Disziplinen sein soll, die sich mit dem Wasser beschäftigen sollen. Sehr ausführlich werden die verschiedenen Einwirkungen des Wassers auf Bodenbestandteile, im Boden befindliche Bauwerke und dgl. behandelt. Hierdurch wird das Werk auch gleichzeitig für alle Nichtchemiker, vor allem aber für diejenigen wertvoll, die sich mit Wasser-, Brunnen-, Leitungsbau und Kanalisation beschäftigen müssen. Daß diese Kapitel auch kurze Ausführungen über Schutzmaßnahmen gegen Korrosionen enthält, ist nur zu begrüßen. Sehr ausführlich behandelt der Verf. dann die verschiedenen Aufbereitungsverfahren für Trink- und Brauchwasser, wie auch das Kapitel über Kesselspeisewasser in kurzer Fassung den neuen Stand der Forschung darstellt.

Wenn man auch zugeben muß, daß es äußerst schwierig ist, den großen Fragenkomplex auf einem so engen Raum zu behandeln, so muß man doch bedauern, daß der letzte Abschnitt „Das Abwasser und seine Reinigung" bei der Gesamtbehandlung des Stoffes etwas stiefmütterlich weggekommen ist und daher nur einen allgemeinen Überblick über die Technik der Abwasserreinigung bringen kann. Dies ist bei dem augenblicklichen Bestreben, doch die Flüsse wieder mehr als früher sauber zu halten, zu bedauern. Sehr wünschenswert wäre es gewesen, wenn die Kapitel über die gewerblichen Abwässer etwas ausführlich behandelt worden wären, um den in Frage kommenden Industrien Mittel und Wege in die Hand zu geben, ihre Abwässer den allgemeinen Bedürfnissen entsprechend zu reinigen. Bei einzelnen Verfahren wäre es auch erwünscht, die neuen Verfahren anzugeben und nicht alte, heute nicht mehr anwendbare Verfahren. So wird heute kein Fachmann das Abwasser aus Kokereien und Nebenproduktengewinnungsanlagen in betonierten Gruben eintrocknen oder durch Säge- oder Torfmull aufsaugen und das aufgesaugte Gut verbrennen lassen. Eine derartige Reinigungsanlage kann wohl für ganz kleine Gasanstalten mit sehr geringen teerhaltigen Abwassermengen in Frage kommen, aber nicht für eine große Kokerei oder Nebenproduktengewinnungsanlage mit Abwassermengen von 500 und noch mehr Kubikmetern.

Das im übrigen sehr übersichtlich und klar dargestellte Material, das die neueste Literatur berücksichtigt und auch die von der Fachgruppe für Wasserchemie in ihren Jahresberichten „Vom Wasser" niedergelegten Neuerscheinungen aufführt, kann jedem Fachmann, der sich mit den vielen Wasserfragen beschäftigen muß, empfohlen werden. *Fr. Sierp.*

Structure and molecular forces in pure Liquids and Solutions. A general discussion held by the Faraday Society. September 1936. London: Gurney and Jackson 1937. 282 S. Lwd. 12/6 d.

Nachdem lange Gase und feste Körper im Vordergrund physikalisch-chemischer Betrachtung gestanden hatten, hat sich in den letzten Jahren das Interesse — wohl nicht zuletzt unter dem Einfluß unserer klareren Vorstellungen von der elektrischen Symmetrie der Moleküle und beeinflußt von der Entwicklung der Chemie der

hochpolymeren Stoffe — wieder mehr und mehr dem flüssigen Zustand als dem für die allgemeine Chemie wichtigsten Zustand zugewandt. So war es ein glücklicher Griff, daß die Faraday Society auf ihrem Herbsttreffen 1936 in Edinburgh „Struktur und Molekularkräfte in reinen Flüssigkeiten und Lösungen" — wobei aus wohlerwogenen Gründen konzentrierte Lösungen starker Elektrolyte ausgeschlossen waren — von einer großen Reihe von Forschern behandeln ließ, die fast alle an der Entwicklung der fortschreitenden Erkenntnis über das Wesen des flüssigen Zustandes tätig mitgearbeitet hatten. Es ist nicht möglich, in einer kurzen Besprechung auf die Fülle des in Vorträgen und Diskussion gebrachten im einzelnen einzugehen. Wir müssen uns vielmehr mit der Angabe der Namen der Autoren der einzelnen Beiträge begnügen. Es sind das: J. Kendall, F. London, J. D. Bernal, E. Bartholomé und A. Eucken, L. Brillouin, J. Frenkel, F. Simon, F. Newton und H. Eyring, E. Bauer, M. Magat und M. Surdin, A. G. Ward, L. J. Hudleston, J. T. Randall, H. P. Rooksby, J. Q. Prins, J. Errera, R. Lucas und P. Biquard, H. Sack, J. H. Hildebrand, E. A. Guggenheim, G. Scatchard, M. G. Evans, J. A. V. Butler, P. Harrower, K. L. Wolf, R. Martin, S. Glasstone, W. H. Banks, G. Glockler, G. W. Stewart, P. S. Albright und J. W. Williams, A. E. Brodskii, G. W. Brindley und F. E. Hoare. Alle physikalischen Chemiker und alle Physiker und Chemiker, die irgendwie mit Untersuchungen an flüssigen Systemen beschäftigt sind, werden aus der Fülle des Stoffes Anregung und Belehrung nehmen können. Das aber, was aus der Gesamtheit von Vorträgen und Diskussionen am stärksten hervortritt, hat James Kendall in den einleitenden Worten mit aller Deutlichkeit zusammengefaßt, wenn er darauf hinweist, wie weit die Untersuchungen an starken Elektrolyten ins einzelne geführt sind, und wie wenig Aufmerksamkeit die Mehrzahl der Forscher darüber bisher den einfachsten Lösungen geschenkt hat, und wenn er sein Erstaunen darüber zum Ausdruck bringt, wie viele von denen, die mit allen raffinierten Feinheiten vertraut sind, welche die Debye-Hückelsche Theorie den klassischen Anschauungen von Arrhenius überlagert hat, noch vollständig in Unkenntnis sind über die Grenzen der van 't Hoffschen Analogie zwischen verdünnten Lösungen und Gasen. Auch uns scheint, daß gerade in dieser Hinsicht die vorliegende Sammlung, die (wie alle diese Berichte über die ausgezeichneten Tagungen der Faraday Society) bei aller Fülle eine Einheit darstellt, eine wichtige Aufgabe zu erfüllen geeignet ist. *K. L. Wolf.*

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. IV. Vj. 37. 1200.

Über den Wärmeinhalt verschiedener Zerteilungsgrade des Goldes.

Von

R. Fricke und F. R. Meyer[1]).

25. Mitteilung über Struktur, Wärmeinhalt und sonstige Eigenschaften aktiver Stoffe von R. Fricke und Mitarbeitern[2]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 12. 37.)

Es wurden durch Ausfällung mit H_2O_2 aus alkalischer Lösung, zum Teil bei Gegenwart von etwas Gelatine, Goldpräparate sehr verschiedenen Verteilungszustandes gewonnen.

In Übereinstimmung mit Befunden von Scherrer und Staub sowie Haley, Söllner und Terrey fanden wir, daß ungeschütztes kolloides Gold schon bei Zimmertemperatur unter Lösungen, vor allem unter sauren Lösungen, und trocken schon bei 150° eine schnelle Sammelkristallisation zeigt, die zu Teilchengrößen von mehreren 100 Å führt.

Die feinteiligsten der gewonnenen Goldpräparate zeigten beim Lösen in JCl_3-Lösung im Calorimeter bei 40° C einen bis zu rund 1·1 kcal pro g-Atom höheren Wärmeinhalt als grobteiliges Gold.

Röntgenographisch ließen sich bei den energiereichen Goldpräparaten irgendwie erhebliche Gitterstörungen und Gitterdehnungen ausschließen. Als wesentliche Ursache der Erhöhungen des Wärmeinhaltes blieb also nur die erhöhte Oberfläche.

Die Röntgenaufnahmen wurden nach Brill auf mittlere Teilchengrößen ausgewertet. Aus den mittleren Teilchengrößen wurden unter vereinfachenden Annahmen die Oberflächen pro g-Atom Gold berechnet. Diese Oberflächen zeigten für die geschützten Präparate eine lineare Abhängigkeit von der Erhöhung des Wärmeinhaltes. Hieraus ergab sich aber nur die für Gold bestimmt viel zu kleine Oberflächenenergie von 670 Erg/cm².

Als Grund für diesen zu kleinen Wert kam die Adsorption der Gelatine am Gold praktisch nicht in Frage, wohl aber Verwachsungen und Verklebungen der Primärteilchen, die bei den geschützten Präparaten um so stärker waren, je höher die Primärteilchengröße des Goldes, je schlechter also der „Schutz" war.

Ungeschützt gefällte Präparate zeigten so starke Verwachsungen der Primärteilchen, daß trotz starker Unterschiede der atomaren Primärteilchenoberfläche nur ganz geringe Unterschiede des Wärmeinhaltes zu beobachten waren.

Unter den fein zerteilten Metallen interessiert seit den klassischen Untersuchungen von R. Zsigmondy ganz besonders das Gold, weil man es leicht in kolloiden Zuständen der verschiedensten Zerteilungs-

[1]) D 93. [2]) 23. Mitteilung von R. Fricke und Ch. Feichtner und 24. Mitteilung von O. Glemser, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1937) 131 und 158.

grade erhalten kann[1]). Über den Wärmeinhalt verschiedener Zerteilungszustände des Goldes ist bisher unseres Wissens noch nicht gearbeitet worden. Eine Untersuchung von W. Fischer und W. Biltz[2]) über die Lösungswärme verschiedener Goldpräparate in Jod—Jodtrichloridlösung widerlegte nur in Übereinstimmung mit Potentialmessungen von E. Cohen und J. W. van Heteren[3]) eine frühere Ansicht von J. Thomsen[4]) und E. Petersen[5]), betreffend verschiedene Goldmodifikationen, deren Wärmeinhalte pro g-Atom sich um mehrere Kilokalorien unterscheiden sollten (Thomsen). Fischer und Biltz fanden praktisch gleiche Lösungswärmen trotz sehr verschiedener Darstellungs- und Behandlungsarten. Größere Unterschiede der Oberfläche können demnach bei ihnen auch nicht vorgelegen haben.

Allerdings muß man, um gut meßbare Unterschiede im Wärmeinhalt durch Unterschiede der Oberfläche zu erreichen, schon in das Gebiet sehr kleiner Teilchen gehen[6]). Dieses Gebiet konnte aber bei keiner der von Fischer und Biltz verwandten Darstellungs- und Behandlungsmethoden erreicht werden (vgl. unten) und wurde im übrigen von diesen Autoren auch nicht angestrebt.

P. Scherrer[7]) zeigte zuerst röntgenographisch, daß kolloides Gold die gleiche Kristallstruktur hat wie gewöhnliches Gold. Bei dieser Gelegenheit errechnete er auch erstmalig Primärteilchengrößen aus den Breiten der Röntgeninterferenzen. P. Scherrer und H. Staub[8]) beschäftigten sich mit der Änderung der Primärteilchengröße bei der Flockung kolloider Goldlösungen. Sie fanden, daß bei der schnellen Flockung die Größe der Primärteilchen zunächst erhalten bleibt, daß sie dann aber in Gegenwart von Wasser, insbesondere von etwas elektrolythaltigem Wasser schon bei Zimmertemperatur ansteigt. Ebenso beobachteten sie ein Wachsen der Primärteilchen bei

[1]) Vgl. z. B.: R. Zsigmondy und P. A. Thiessen, Das kolloide Gold (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1925); oder auch The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe (3. Aufl., Leipzig: Th. Steinkopff 1922). Siehe auch: Wo. Pauli, E. Russer und E. Brunner, Kolloid-Z. **72** (1935) 26 und frühere Arbeiten von Wo. Pauli und Mitarbeitern. [2]) W. Fischer und W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. **176** (1928) 99. [3]) E. Cohen und J. W. van Heteren, Z. Elektrochem. **12** (1906) 589. [4]) J. Thomsen, J. prakt. Chem. **13** (1876) 365. [5]) E. Petersen, Z. physik. Chem. 8 (1891) 601. [6]) R. Fricke, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 138. [7]) P. Scherrer in: R. Zsigmondy, Kolloidchemie. 3. Aufl., 1920. S. 387. [8]) P. Scherrer und H. Staub, Z. physik. Chem. (A) **154** (1931) 309.

intensivem Trocknen. Die Ergebnisse von SCHERRER und STAUB wurden in neuester Zeit von HALEY, SÖLLNER und TERREY[1]) bestätigt und weiter ausgebaut.

I. Präparatives.

Es wurden zunächst Vorversuche darüber angestellt, wie man aus Lösungen von Goldchlorwasserstoffsäure möglichst feinteilige Goldpräparate ausfällen kann. Die Teilchengröße wurde dabei zunächst mit Hilfe der Linienbreite von DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen an gleich dicken Präparatstäbchen nur qualitativ beurteilt. Bei diesen Versuchen konnten wir die Ergebnisse von SCHERRER und STAUB, sowie von HALEY, SÖLLNER und TERREY bezüglich der schnellen Sammelkristallisation des kolloiden Goldes unter elektrolythaltigem Wasser bestätigen. Weiter zeigte sich, daß man bei der Reduktionsfällung in der Kälte aus saurer Lösung (mit $FeSO_4$, Hydrazin, Oxalsäure) stets viel größere Primärteilchen erhält als aus alkalischer Lösung[2]).

Wir verwandten deshalb schließlich nur noch die Fällung mit H_2O_2 aus alkalischer Lösung. Es mußte hier zwecks Erzielung hoher Feinteiligkeit nur darauf geachtet werden, daß der Lösung die (stets kurz vor der Verwendung frisch hergestellte) Natronlauge erst nach dem H_2O_2 zugegeben wurde. Zur Vermeidung der Bildung zu großer Sekundäraggregate, die sich bei den calorimetrischen Messungen (vgl. unten) zu langsam lösten, mußte außerdem während der Fällung dauernd intensiv unter häufigem Wechsel der Drehrichtung des Rührers gerührt werden. Nach ~ 2 Minuten schon war dann der größte Teil des Goldes in kleinen Sekundäraggregaten (meist unter 0·5 mm) ausgeflockt.

Nach der Flockung und dem Abstellen der Rührung setzte sich das Gold stets in Bruchteilen einer Minute ab, so daß die Reinigung durch acht- bis zehnmaliges Dekantieren mit jeweils viel Wasser rasch durchzuführen war. Nach der Reinigung wurde das Gold schnell noch drei- bis viermal mit Methylalkohol (Merck puriss.) dekantiert und anschließend 30 bis 40 Stunden im Vakuum bei Zimmertemperatur über P_2O_5 getrocknet. Es enthielt dann nur mehr $\sim 0{\cdot}1\,\%$ Wasser.

[1]) J. B. HALEY, K. SÖLLNER und H. TERREY, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 1304, 1312. [2]) Die Säure wirkt also hier nicht nur fördernd auf die Flockung, sondern auch auf das Primärteilchenwachstum.

Bei dieser Darstellungsart gelang es uns aber auch unter den größten Vorsichtsmaßregeln nicht, unter eine mittlere Primärteilchengröße von rund 150 Å zu kommen. Um noch kleinere Teilchengrößen zu erreichen, war es erforderlich, der Goldlösung vor der Ausfällung ein Schutzkolloid zuzusetzen. Als solches verwandten wir Gelatine (DGF) in solchen Mengen, daß der Gelatinegehalt der Fällung keinesfalls 6% überstieg, meist aber nahe bei 4% lag. Der Gelatinezusatz erschwerte natürlich das Absitzen des Goldes. Doch konnten wir dieser Schwierigkeit dadurch Herr werden, daß wir mit etwas konzentrierteren Goldlösungen arbeiteten (vgl. unten). Zudem war ein langsameres Absitzen jetzt auch nicht mehr von großem Einfluß auf die Primärteilchengröße. Letztere blieb unter der Mutterlauge ziemlich konstant, wenn nicht gerade angesäuert wurde. Ansäuern hatte allerdings, wie wir weiter unten sehen werden, auch hier noch ein Wachsen der Primärteilchen zur Folge.

Das Auswaschen und Trocknen des geschützten Goldes geschah wie beim ungeschützten (vgl. oben), da das einmal sedimentierte geschützte Gold sich auch beim Dekantieren wieder genügend schnell absetzte, also offenbar einigermaßen stabile Sekundärteilchen gebildet hatte (vgl. unten).

Der Gelatinegehalt der geschützten Präparate wurde nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über P_2O_5 als Glühverlust bestimmt. Zu dieser Bestimmung wurden die Präparate im Porzellantiegel unter Luft bis über die Schmelztemperatur des Goldes erhitzt.

Während ungeschütztes kolloides Gold von der mittleren Teilchengröße 155 Å nach 24stündigem Erwärmen auf 180° eine Teilchengröße von 363 Å aufwies, stieg die Teilchengröße eines geschützten Goldes bei 24stündigem Tempern auf 150° nur von 61 auf 77 Å (Bestimmung der Teilchengrößen vgl. unten). Leichtes Pressen und Reiben schien allerdings sowohl bei geschütztem als auch bei ungeschütztem Gold bald Sammelkristallisation zu bewirken, wie man aus dem schnellen Auftreten der metallischen Farbe erkennen konnte. Die sehr feinteiligen Goldpräparate sahen fast schwarz aus. Mit zunehmender Teilchengröße ging die Farbe über grau und braun zur gelben Metallfarbe über.

Die Regeneration des zur Calorimetrierung, für Röntgenaufnahmen usw. benutzten Goldes geschah durch Reduktionsfällung, Auflösen in Königswasser, Versetzen mit weiterer Salzsäure und Eindampfen auf dem Wasserbade bis zur eben beginnenden Braun-

färbung. Schutzkolloid enthaltende Goldpräparate wurden vor dem Auflösen bis über den Schmelzpunkt an der Luft erhitzt.

Folgende Präparate wurden auf die oben geschilderten Weisen dargestellt:

Präparat A: Eine Lösung von 10 g Gold (hier und auch bei allen anderen Präparaten in Form von Goldchlorwasserstoffsäure) in 8 Litern Wasser wurde unter lebhaftem Umrühren (vgl. oben) zuerst mit 50 cm³ 30% igem Wasserstoffsuperoxyd (Merck) und anschließend mit einer frisch bereiteten Lösung von 100 g *KOH* in 800 cm³ Wasser versetzt. Fällungstemperatur 10°. Farbe des Präparates: schwarzbraun. Von dem Präparat wurde nur das verwandt, was ohne Druck durch ein Messingsieb von 0·5 mm Maschenweite hindurchging.

Präparat A′: Ein Teil von Präparat A wurde einige Minuten in einer Porzellanschale auf etwa 650° erhitzt. Farbe des Präparates: hellgelb.

Präparat B: 4 g Gold in 7·5 Litern Wasser + 50 cm³ 30% iges H_2O_2 + 500 cm³ frisch hergestellte (vgl. oben) 2 norm. Natronlauge. Fällungstemperatur 20°. Farbe des Präparates: fast rein schwarz. Absiebung wie bei A.

Präparat B′: Präparat B wurde 24 Stunden in einer flachen Porzellanschale auf 180° erhitzt. Präparatfarbe: hellbraun. Absiebung wie bei A.

Präparat C: 3 g Gold in 6 Litern Wasser + 100 cm³ einer 0·3% igen Gelatinelösung + 25 cm³ 30% iges H_2O_2 + 250 cm³ 2 norm. Natronlauge. Temperatur: 20°. Da auch nach Stunden noch keine Flockung und Sedimentation eintrat, wurde zuerst mit Salzsäure angesäuert und anschließend noch mit 50 g Kochsalz versetzt. Trotzdem gelang es erst nach 2 Tagen, etwa die Hälfte des Goldes als Sediment zu gewinnen. Der Gelatinegehalt nach dem Auswaschen und Trocknen (vgl. oben) betrug 6%. Präparatfarbe: schwarzbraun.

Präparat C′: Wie Präparat A′. Von dem Präparat wurde nur das verwandt, was ohne Druck durch ein Messingsieb mit einer Maschenweite von 0·2 mm hindurchging.

Präparat D: 7 g Gold in 4·5 Litern Wasser + 100 cm³ 0·35% iger Gelatinelösung + 50 cm³ 30% iges H_2O_2 + 250 cm³ 2 norm. Natronlauge. Fällungstemperatur 20°. Bei dieser höheren Konzentration flockte auch das geschützte Gold schon in ~15 Minuten. Gelatinegehalt: 4·6%. Präparatfarbe: schwarzbraun.

Präparat D′: wie C′.

Präparat E: 9 g Gold in 5 Litern Wasser + 100 cm³ einer 0·45% igen Gelatinelösung + 50 cm³ 30% iges H_2O_2 + 250 cm³ 2 norm. Natronlauge. Fällungstemperatur 10°. Flockung in ~15 Minuten. Gelatinegehalt des trockenen Präparates 4·5%. Präparatfarbe: schwarzbraun.

Präparat E′: 6 g Gold in 1·5 Litern Wasser wurden bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure tropfenweise mit gesättigter Hydrazinsulfatlösung gefällt und nach der Reinigung und Trocknung 24 Stunden auf 150° erhitzt. Präparatfarbe: hellbraun.

II. Die calorimetrischen Versuche.

Von den einzelnen Goldpräparaten wurden die Lösungswärmen in *KCl*-haltiger Jodtrichloridlösung (vgl. unten) bei 40° bestimmt.

a) Das Calorimeter.

Das Calorimeter ist schematisch in Fig. 1 wiedergegeben. Der größte Teil des Apparates ist nach der Unterschriftung der Figur ohne weiteres verständlich. Nur folgendes sei zur näheren Erklärung gesagt:

Der in dem äußeren, 50 Liter großen Wassermantel *G* liegende Heizer *E* bestand aus einem dünnwandigen, mit Paraffinöl gefüllten Glasrohr, in dem eine Heizdrahtspirale aus Konstantan lag. Dieser Heizdraht blieb nach Einregulierung des Calorimeters bzw. Wassermantels auf 40° C auch während der ganzen Calorimeterversuche dauernd mit konstanter Stromleistung (meist 22 Watt) belastet.

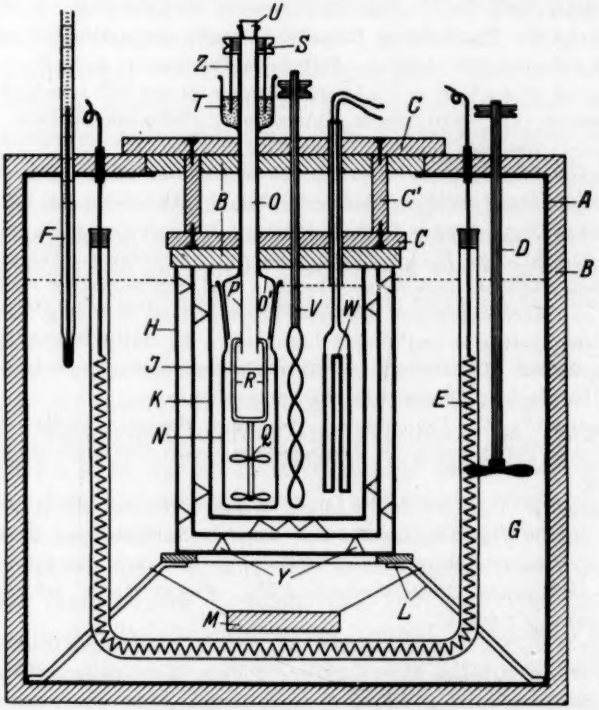


Fig. 1. *A* Gefäß aus verzinktem Eisenblech; *B* Filzmäntel; *C* Deckel aus paraffiniertem Sperrholz; *C'* Hartgummistreben; *D* Rührer aus Glas mit Messingpropellern; *E* Heizer für den Wassermantel; *F* Thermometer; *G* Wassermantel; *H, I, K* Kupferbecher; *L* Dreifuß; *M* Bleigewicht zum Beschweren des Dreifußes (wegen der Luftmäntel zwischen den *Cu*-Bechern); *N* Reaktionsgefäß; *O* Glasrohr, zusammenhängend mit dem hohlen Schliffstopfen *O'*; *P* Rohrförmige Rührerachse; *Q* Glasstab mit Glaspropellern; *R* Glasstäbchen; *S* Schnurrolle zum Drehen von *P*; *T* Glyzerinabschluß; *U* Gummistopfen; *V* Glasrührer; *W* Heizer; *Y* Korkschneiden; *Z* Glasansatz der Schnurrolle *S* für den Glyzerinabschluß.

Der Rührer D bestand im Schaft aus Glas und trug unten, mit einem Gummizwischenstück befestigt, zwei Messingpropeller. Der Rührer saugte dauernd laufend das Wasser von unten nach oben und bewirkte eine gute Durchmischung. Die Temperatur des Außenmantels änderte sich so in Stunden ganz gleichmäßig nur um Bruchteile eines Zehntel Grades.

Der Kupferbecher H ist auf dem Dreifuß L festgelötet. Die beiden paraffinierten Sperrholzdeckel C sind durch Hartgummistäbe miteinander verstrebt. Der innerste Kupferbecher K war mit einer abgewogenen Menge Paraffinöl beschickt. In das Öl tauchte das dünnwandige Reaktionsgefäß N, der Glasrührer V, der Heizer W und ein BECKMANN-Thermometer, das auf Fig. 1 der Übersichtlichkeit halber nicht mit eingezeichnet ist. Das Thermometer war in $^1/_{500}$ Grade geteilt und auf $^1/_{1000}$ Grade genau geeicht. Es wurde stets ein Meßbereich benutzt, in dem der Kaliberfehler sich von Grad zu Grad um nicht mehr als $^1/_{1000}$ Grad änderte. Der Glasrührer V hatte Spiralform und lief dauernd mit hoher Tourenzahl.

Der Heizer W bestand aus vier an den Enden galvanisch verkupferten Bleistiftminen, welche unter Zwischenlegung von kurzen Kupferdrahtstückchen miteinander verlötet waren. Die beiden äußeren Minen waren an zwei dicke Kupferdrähte (0·8 mm Durchmesser) angelötet, welche der Stromzuführung dienten. Diese Kupferdrähte waren unten die alleinige Halterung des Heizers. Weiter oben waren sie in einem Glasröhrchen unter festem Paraffin aus dem Calorimeter herausgeführt. Der Heizer hatte bei 40° stets einen Widerstand von 11·30 Ohm. Die Nachheizung betrug nie über 2 Minuten. Sie war in der Hauptsache nicht auf die Wärmekapazität des Heizers, sondern auf den Temperaturausgleich im Paraffinölbad zurückzuführen.

Das dünnwandige Reaktionsgefäß N trug oben, durch zwei Schliffedern festgehalten, einen hohlen, mit einer Spur Glyzerin gedichteten Schliffstopfen O' mit darauf sitzendem Glasrohr O, welches nach oben bis unter die Gummischnurrolle S reichte und dieser unter Zwischenlage einer Metallscheibe als Auflage diente. Außerdem war an O oben seitlich noch der konzentrische Glasbehälter für den Glyzerinabschluß T mit Gummidichtung angesetzt.

In O drehte sich das den Rührer RQ tragende Glasrohr P (Schmierung mit einer Spur Glyzerin). P saß oben in der Gummischnurrolle S, welche weiter außen ein nach unten in den Glyzerinabschluß T tauchendes kurzes Glasrohr Z trug. P war während der Versuche oben durch den Gummistopfen U verschlossen.

Am unteren Ende von O waren seitlich die beiden Glasstäbchen R angeschmolzen, welche unten den mit zwei Propellerpaaren versehenen Glasrührer Q trugen.

b) Die calorimetrische Methodik.

Das Reaktionsgefäß N wurde vor jedem Versuch mit genau 40 cm³ derselben JCl_3-Lösung beschickt (Darstellung vgl. unten). Nach der Aufheizung des Calorimeters auf 40° und nach erfolgtem inneren Temperaturausgleich (vgl. unten), sowie nach Beobachtung der Vorperiode wurde ein langstieliger, vorher peinlichst entfetteter und bis kurz vor der Verwendung im elektrischen Trockenschrank bei 60° aufbewahrter Glastrichter nach Abkühlung auf Zimmertemperatur in den hohlen Rührer P hineingesteckt. Der Trichter war so lang, daß er nach dem Einsetzen unten noch einige Millimeter aus P herausschaute, ohne aber den Flüssigkeitsspiegel in N zu berühren. Durch diesen Trichter wurde dann aus einem im

leeren Zustande heiß vorgetrockneten und erst kurz vor dem Einfüllen des Goldes abgekühlten Wägeglas eine genau abgewogene Menge des zu untersuchenden Goldes in N eingeworfen. Sofort anschließend wurde der Trichter aus O wieder herausgezogen. Der Gummistopfen U wurde stets erst kurze Zeit hinterher wieder auf P aufgesetzt, da sich in der ersten Zeit nach dem Einwerfen des Goldes stets ein leichter Unterdruck in der Gasphase über der JCl_3-Lösung bemerklich machte.

Die ganze Operation des Einwerfens dauerte ~ 10 Sekunden. Es gelang fast stets, das Gold quantitativ einzuwerfen. Doch wurde in jedem Falle der Trichter hinterher auf etwa darin haften gebliebenes Gold angesehen und auf weißem Glanzpapier ausgeklopft. Eventuell im Trichter oder auch im Wägegläschen zurückgebliebenes Gold wurde später zurückgewogen.

Die Herstellung der Jodtrichloridlösung geschah durch Einwirkung von 500 cm³ reinster Salzsäure vom spez. Gewicht 1·19 auf 100 g KJO_3 in der Kälte. Noch während der Reaktion wurde zur Bindung des überschüssigen Cl_2 20 g Jod zugegeben und gut durchgeschüttelt. Anschließend wurde mit Wasser verdünnt, bis sich alles gelöst hatte. Es lag hinterher eine bei 22° gesättigte Lösung vor. Diese wurde in einer großen, mit Schliffstopfen versehenen Vorratsflasche aus Jenaer Geräteglas aufbewahrt. Um eventuelle allmähliche Änderungen der Zusammensetzung der KCl-haltigen JCl_3-Lösung zu kontrollieren und unschädlich zu machen, wurde nach jeder Meßreihe eines feinteiligen Goldes eine solche von grobteiligem Gold ausgeführt (vgl. die Messungen an den Präparaten A′ bis E′ in Tabelle 1).

Der Wasserwert des Calorimeters war wegen der Verwendung von stets der gleichen Menge von Paraffinöl im Kupferbecher K (vor jeder Messung nachgewogen) und von Jodtrichloridlösung im Reaktionsgefäß N (vgl. oben) bei allen Messungen konstant $224 \pm 0{\cdot}2$ cal. Für jede Bestimmung wurde eine frische Beschickung des Reaktionsgefäßes N mit JCl_3-Lösung verwandt.

Die Δt-Werte der Reaktionsperioden lagen alle nahe bei 0·3°, da auch die Goldeinwaagen für die einzelnen Messungen alle nahe bei 0·6 g lagen. Die Vor- und Nachperioden lagen in der Größenordnung von $^1/_{1000}$ bis $^2/_{1000}$ Grad/Minute. Die Reaktionsperioden hatten eine Dauer von 15 bis höchstens 22 Minuten (letztere Dauer nur bei dem auf 650° erhitzten, nicht abgesiebten, ungeschützten Goldpräparat A′, vgl. oben).

Da dickere Flocken (Sekundäraggregate) sich unter Umständen langsamer lösten, wurde eine Reihe von Präparaten vor der Abwägung für das Calorimeter vorsichtig ohne Druck durch ein Messingsieb von 0·5 mm Maschenweite abgesiebt, auf 650° erhitztes Gold sogar durch ein Sieb von 0·2 mm Maschenweite (vgl. oben).

Bezüglich aller oben nicht geschilderten Einzelheiten der calorimetrischen Methodik, wie z. B. Auswertung der Thermometerablesungen, Gangberechnungen, Wasserwertbestimmungen u. a. können wir hier ganz auf frühere Veröffentlichungen verweisen[1]).

c) Die Beeinflussung der Lösungswärme der geschützten Präparate durch die Gelatine.

Da nach den Calorimeterversuchen mit geschützten Präparaten die Gelatine als kleines zusammenhängendes Klümpchen im Reaktions-

[1]) R. Fricke, R. Schnabel und K. Beck, Z. Elektrochem. **42** (1936) 881.

gefäß lag, wurde zunächst geprüft, ob dieses Klümpchen nicht noch ungelöstes Gold enthielt. Dazu wurde es herausgenommen, mit etwas Königswasser verrieben und aufgekocht. Nach dem Herauskochen des Cl_2 ergab Zusatz von Hydrazin nur eine ganz minimale Rotfärbung, wie sie der in der Gelatine enthaltenen Menge Goldchlorwasserstoffsäure entsprach. Das Aussehen der Gelatineklümpchen war dasselbe wie nach dem Einwerfen von feinteiliger Gelatine in goldfreie JCl_3-Lösung (vgl. unten).

Weiter wurde nachgeprüft, welchen Einfluß die offenbar langsame Reaktion der JCl_3-Lösung mit der Gelatine auf die beobachteten Lösungswärmen des Goldes hatte. Zu diesem Zweck wurden die Wärmetönungen untersucht, welche sich beim Eintragen verschiedener Mengen sehr feinteiliger lufttrockener Gelatine in die im Reaktionsgefäß N befindliche JCl_3-Lösung bemerklich machten. In allen Fällen ergaben sich nur geringe Wärmetönungen mit sehr langer Reaktionsperiode. Es ließ sich danach errechnen, daß bei einem 5% Gelatine enthaltenden Goldpräparat die auf die Gelatine während der Auflösungszeit des Goldes entfallende Reaktionswärme rund 1% von der Lösungswärme des Goldes war. Doch war eine Korrektur wegen dieser Reaktionswärme der Gelatine aus folgenden Gründen nicht erforderlich:

Bei allen Calorimeterversuchen wurde die Temperatur des das Reaktionsgefäß bergenden Paraffinölbades (vgl. oben) so eingestellt, daß in der Vorperiode entweder nur ein ganz leichtes Ansteigen der Temperatur oder aber annähernde Temperaturkonstanz vorlag. Infolgedessen war in der Nachperiode stets ein fallender Temperaturgang vorhanden. Nun dauerte die durch die Gelatine bewirkte Wärmetönung praktisch unvermindert über die ganze Nachperiode hinweg und noch wesentlich länger an. Sie bewirkte also einerseits ein etwas verstärktes Ansteigen der Hauptperiode, andererseits aber ein vermindertes Abfallen der Nachperiode. Beide Einflüsse kompensierten sich insofern weitgehend, als durch Verminderung des Abfalles der Nachperiode der aus dieser zu extrapolierende Endpunkt der Hauptperiode tiefer zu liegen kommt. Überschlagsrechnungen zeigten, daß der schließlich noch bestehende Einfluß der von uns verwandten Gelatinemengen auf die Lösungswärme des Goldes weit unter unsere Fehlergrenze fiel.

Weitere Versuche befaßten sich mit der Frage der Quellungswärme der auf den geschützten Goldpräparaten befindlichen Gelatine.

Denn diese Präparate wurden ja nicht lufttrocken, also mit relativ feuchter Gelatine, sondern nach Trocknen im Exsiccator über P_2O_5 calorimetriert. Außerdem war die Kenntnis der Wärme von Bedeutung, welche bei der Adsorption der Gelatine an Gold frei wird, weil diese Wärme bei der Auflösung des geschützten Goldes negativ in Erscheinung treten muß. Beide Größen erhielten wir näherungsweise durch die Ausführung folgender Versuchsreihen:

Es wurden ungeschützte feinteilige Goldpräparate entsprechend den oben beschriebenen Präparaten A oder B hergestellt. Von einem Teil jedes Präparates wurde die Benetzungswärme mit Wasser gemessen, von einem anderen Teil die Benetzungswärme mit 0·6 bis 1·5%iger Gelatinelösung. Das mit Gelatinelösung benetzte Präparat wurde abfiltriert, auf der Nutsche mit kaltem Wasser etwa acht- bis zehnmal gewaschen und anschließend im Exsiccator über P_2O_5 getrocknet (im Vakuum 1 bis 2 Tage). Anschließend wurde von diesem Präparat die Benetzungswärme + Quellungswärme mit Wasser gemessen. Dann wurde wieder abfiltriert, gewaschen, getrocknet und der Gelatinegehalt bestimmt (vgl. oben).

Die mit je 30 g Gold ausgeführten Calorimeterversuche (Methodik vgl. unten) ergaben beim Einwerfen in Wasser nur eine Benetzungswärme, die an der Grenze des Nachweisbaren lag ($\Delta t = < 0{\cdot}001°$ bei einem Wasserwert von 300 cal). Dagegen beobachteten wir beim Einwerfen des Goldes in die Gelatinelösung meßbare Wärmeeffekte (Δt z. B. 0·01°). Beim Einwerfen des nunmehr mit Gelatine beladenen, ausgewaschenen und über P_2O_5 getrockneten Präparates in Wasser wurde aber praktisch dieselbe Wärmetönung gemessen wie bei Versuch 2, so daß die beim Löseversuch für die Abtrennung der Gelatine aufzuwendende Wärme (Versuch 2[1])) und die bei der Benetzung des gelatinehaltigen Goldes gewonnene Wärme (Versuch 3) sich gegenseitig praktisch kompensierten.

Bei im übrigen ganz entsprechenden Versuchsreihen verwandten wir zu Versuch 1 und 3 statt des Wassers eine etwa 25%ige KCl-Lösung. Hier fanden wir schon beim Einwerfen der reinen Goldpräparate (Versuch 1) gut meßbare Benetzungswärmen (Δt z. B. 0·01°, aber um etwa 30% niedrigerer Wasserwert), trotzdem sich beim Einwerfen der anderen Hälfte des Goldes gerade dieser Präparate in die Gelatinelösung nur Δt-Werte von einigen tausendstel Grad ergaben,

[1]) Dort für den umgekehrten Vorgang als frei werdende Adsorptionswärme gemessen.

so daß also offenbar kleinere Oberflächen vorlagen als bei den vorhergehend geschilderten Versuchsreihen. Beim Einwerfen des so mit Gelatine beladenen, ausgewaschenen und über P_2O_5 getrockneten Präparates in die *KCl*-Lösung (Versuch 3) ergaben sich Wärmetönungen, die nahezu der Summe der Wärmetönungen von Versuch 1 und 2 entsprachen, so daß auch hier die im Calorimeter bei der Ablösung der schützenden Gelatine vom Gold gebundene Wärme offenbar durch das Mehr der Benetzungswärme des geschützten Goldes gegenüber der des ungeschützten nahezu kompensiert wurde.

Aus den Versuchen ließ sich mit Sicherheit entnehmen, daß die durch den Gelatinegehalt unseres gelatinereichsten Präparates (6%) bedingte Verringerung der atomaren Lösungswärme des Goldes mindestens kleiner war als 0·1 kcal, so daß sie unter die Schwankungsgrenze unserer Messungen fiel (Tabelle 1).

Zu den Versuchen wurde aus dem Calorimeter das Reaktionsgefäß *N* mit Zubehör entfernt. In den innersten Kupferbecher *K* wurde ein Becherglas eingesetzt, in welches Rührer, Heizer und Beckmann-Thermometer eintauchten. Das jeweils zu untersuchende Gold wurde in eine große dünnwandige Glaskugel gefüllt, die durch Anschmelzen an einen Glasstab verschlossen wurde. Die Glaskugel wurde so in das Becherglas gestellt, daß der Glasstab durch die sonst für das Glasrohr *O* (Fig. 1) vorgesehenen Öffnungen oben aus dem Calorimeter herausragte. Außerdem befanden sich in dem Becherglas je nachdem 225 cm^3 Wasser, Gelatine- oder *KCl*-Lösung. Nach dem Wärmeausgleich im Calorimeter (in 3 bis 4 Stunden) und der Beobachtung der Vorperiode wurde die Reaktion eingeleitet, indem die Glaskugel mit Hilfe des angeschmolzenen Glasstabes zerdrückt wurde. Die Reaktionsperioden gingen nach längstens 3 Minuten in die Nachperioden über.

d) Die calorimetrischen Resultate.

Tabelle 1 bringt die für die verschiedenen Goldpräparate gefundenen atomaren Lösungswärmen.

Man erkennt, daß Unterschiede im Wärmeinhalt bis zu rund 1·1 kcal pro Mol gefunden wurden. Hohe Wärmeinhalte finden sich aber nur bei den geschützten Präparaten (C, D, E). Dabei hat das aus saurer Lösung geflockte geschützte Gold C einen wesentlich geringeren Wärmeinhalt, als die aus alkalischer Lösung gewonnenen geschützten Präparate D und E. Die Lösungswärmen der ungeschützten Präparate B und A unterscheiden sich nur sehr wenig

Tabelle 1.

Bezeichnung des feinteiligen Präparates (vgl. oben)	Gefundene atomare Lösungswärmen kcal	Mittel kcal	Danach gemessenes grobteiliges Präparat	Gefundene atomare Lösungswärmen kcal	Mittel kcal	Erhöhung des Wärmeinhaltes des feinteiligen gegenüber dem grobteiligen Präparat kcal pro g-Atom
A	21·1 20·9 20·9	20·97	A′	20·9 21·0	20·95	0·02
B	21·1 21·1 21·0	21·07	B′	20·96 20·84 20·96	20·92	0·15
C	21·4 21·4	21·4	C′	20·9 21·0	20·95	0·45
D	21·8 22·0 21·6 21·8	21·8	D′	20·55 20·8 20·7	20·68	1·12
E	22·2 22·1 22·0	22·1	E′	21·1 21·1	21·0	1·00

oder gar nicht von den Lösungswärmen der auf 180° bzw. 650° erhitzten ungeschützten Präparate B′ und A′. Ja soweit man bei der von Horizontale zu Horizontale der Tabelle ein wenig unterschiedlichen Zusammensetzung des Lösungsmittels (vgl. oben) vergleichen kann, liegen die Lösungswärmen der ungeschützten Präparate alle dicht beieinander, ganz gleich ob nur bei Zimmertemperatur getrocknet oder 24 Stunden auf 150° bzw. 180° oder einige Minuten auf 650° erhitzt wurde (Präparate A, E′, B′, A′, C′ und D′).

III. Die röntgenographische Untersuchung der Ursachen der gefundenen Unterschiede im Wärmeinhalt der Goldpräparate.

Es wurden von allen Präparaten mit *Ni*-gefilterter *CuK*-Strahlung bezüglich der Intensitäten streng vergleichbare Aufnahmen gemacht[1]). Bei den Aufnahmen wurde eine 0·20 mm weite, ein divergentes Röntgenlichtbündel liefernde einfache Lochblende aus Silber verwandt, deren Abstand vom Präparatenstäbchen derselbe war wie der Abstand des Filmes vom Präparatenstäbchen[1]). Die Gleichheit der Durchmesser der Präparatenstäbchen wurde exakt garantiert

[1]) R. Fricke, R. Schnabel und K. Beck, Z. Elektrochem. **42** (1936) 881.

durch die Verwendung von über demselben Draht hergestellten Acetylcelluloseröhrchen[1]). Die Präparate wurden während der Aufnahmen nicht gedreht. Der Stäbchenradius betrug 0·38, der Radius der Kamera 28·4 mm. Die Belichtungen wurden wieder so gehalten, daß sowohl Proportionalität zwischen Belichtungsstärke und Schwärzungsstärke, als auch bei der nachfolgenden Photometrierung der Aufnahmen Proportionalität zwischen Schwärzungsstärke und Photometerausschlag gewährleistet war. Beide Proportionalitäten ließen sich, wie Versuche mit verschiedenen Belichtungsstärken zeigten, für die in Frage kommenden Interferenzen gut einhalten.

Die Photometrierungen geschahen jeweils für beide Filmseiten mit dem großen selbstregistrierenden Zeiß-Photometer in den Übersetzungsverhältnissen 1:3 und 1:4. Aus den Halbwertsbreiten beider Filmseiten wurde das Mittel genommen. Die Berechnung der mittleren Teilchengrößen aus den Halbwertsbreiten geschah unter der Voraussetzung sehr starker Absorption im Präparatenstäbchen nach R. Brill[2]).

Hierzu wurde nachgeprüft, ob die Goldpräparate etwa in die Acetylcelluloseröhrchen fest eingestopft werden mußten, um zu erreichen, daß tatsächlich nur eine ganz dünne Außenhaut des Präparates strahlte. Zu dem Zweck machten wir drei Aufnahmen mit ohne Druck auf $< 0{\cdot}2$ mm abgesiebtem Präparat A, wobei wir drei gleich weite Acetylcelluloseröhrchen verwandten. In dem einen wurde das Gold nach dem Einfüllen nur durch ganz sanftes Schlagen an die Außenwand des Röhrchens zusammengeklopft, in dem zweiten wurde das Präparat entsprechend, aber kräftig zusammengeklopft [auf einem als Haltestäbchen[3]) dienenden Stückchen Draht auch parallel zur Stäbchenachse], in dem dritten wurde das Präparat mit einem dem Innendurchmesser des Röhrchens entsprechenden Glasstäbchen so fest zusammengedrückt, wie es die Festigkeit des Röhrchens eben erlaubte. Die Photometrierung der drei Aufnahmen ergab für alle Interferenzen dieselben Halbwertsbreiten (z. B. 111: 0·35, 0·37, 0·35; 220: 0·45, 0·47, 0·45; 313: 0·82, 0·8, 0·9; 420: 0·86, 0·86, 0·86).

[1]) Vgl.: R. Fricke, O. Lohrmann und W. Wolf, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 60. [2]) R. Brill, Z. Kristallogr. (A) **95** (1936) 455, sowie: R. Brill und H. Pelzer, Z. Kristallogr. (A) **74** (1930) 147. Vgl. auch: R. Fricke und W. Zerrweck, Z. Elektrochem. **43** (1937) 52. [3]) R. Fricke, O. Lohrmann und W. Wolf, loc. cit.

Wir verwandten deshalb stets den zweiten Füllungsmodus. Für alle Aufnahmen wurden die Präparate durch ein Sieb von 0·2 mm Maschenweite abgesiebt.

Die Halbwertsbreiten der von uns verwandten Interferenzen mit den höchsten Ablenkungswinkeln, 313 und 420, wurden zunächst wegen der zusätzlichen Verbreiterung durch die Aufspaltung in die Interferenzen für CuK_{α_1} und CuK_{α_2} korrigiert nach der Formel[1])

$$B = \frac{b}{2}\left(1 + \sqrt{1 - \frac{4d}{3b}}\right).$$

Hierin ist b die gemessene und B die korrigierte Halbwertsbreite, d ist der Abstand der Intensitätsmaxima für α_1 und α_2 für die betreffende Interferenz.

Die auf 650° erhitzten (ungeschützten) Präparate A′, C′ und D′ waren so grobteilig, daß die Interferenzlinien schon deutlich aufgelöst waren. Es mußten also schon Teilchen in der Größenordnung von 10000 Å darin sein. Trotzdem aber ließen sich auf den Photometerkurven der betreffenden Aufnahmen die Halbwertsbreiten noch gut vermessen. Aus letzteren errechnete sich in der beschriebenen Weise eine mittlere Teilchengröße von 300 Å (trotzdem bei 422 die Interferenzen für K_{α_1} und K_{α_2} schon so klar getrennt waren, daß ihre Halbwertsbreiten auf den Photometerkurven einzeln vermessen werden konnten). Da diese mittlere Teilchengröße in Anbetracht der Auflösung der Interferenzlinien in Pünktchen reichlich niedrig erschien, prüften wir nach, wie weit die Größe der verwandten Lochblende den Linien eine zusätzliche Verbreiterung gab, da die Berechnung nach v. Laue und Brill ein divergentes Röntgenlichtbündel aus punktförmiger Lochblende voraussetzt. Eine solche zusätzliche Verbreiterung mußte sich für grobteilige Präparate mit ihren sehr geringen Linienbreiten besonders stark auswirken.

Wir machten deshalb von Präparat C′ (650°) Aufnahmen in dicht gefüllten Acetylcelluloseröhrchen mit einem Innendurchmesser von 0·46 mm, wobei wir einmal eine Lochblende von 0·25 mm und das andere Mal eine solche von 0·1 mm Durchmesser verwandten. Es ergab sich, daß die Halbwertsbreiten auf der mit der weiteren Lochblende hergestellten Aufnahme größer waren, als auf der mit der schmaleren Lochblende gewonnenen. Die Unterschiede ent-

[1]) R. Brill, Kolloid-Z. **69** (1934) 305. U. Hofmann, Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 401.

sprachen aber nicht etwa einfach der Differenz der Durchmesser der beiden Lochblenden (0·15 mm). Bei niedrigen Ablenkungswinkeln waren sie sehr klein, um zu höheren χ-Werten hin langsam anzusteigen. So wurden z. B. folgende Differenzen gefunden: 111: 0·03; 113: 0·04; 313: 0·06; 420: 0·09 mm[1]). Nach Abzug dieser Differenzen von den für A′, C′ und D′ gefundenen Halbwertsbreiten ergaben sich immer noch Teilchengrößen, welche in Anbetracht der punktförmigen Auflösung der Interferenzen sicher zu klein waren.

Da auch die endliche Spaltbreite und (wegen der Krümmung der Interferenzlinien auf dem Debyeogramm) Spaltlänge des Photometers noch zusätzliche Verbreiterungen erzeugen muß[2]), so entschlossen wir uns zu folgender Form der Auswertung unserer Interferenzbreiten:

Für die (in Pünktchen aufgelöste Interferenzen liefernden) 650°-Präparate A′, C′ und D′ wurde angenommen, daß die zugehörigen Interferenzen theoretisch eine Breite haben würden, die praktisch mit derjenigen für eine mittlere Teilchengröße von 2500 Å zusammenfiele. Die danach theoretisch für A′, C′ und D′ zu erwartenden Halbwertsbreiten wurden für die verschiedenen Interferenzen nach der Brillschen Kurventafel[3]) berechnet. Die erhaltenen sehr geringen Halbwertsbreiten (von 111 bis 420 von 0·034 bis ~ 0·1 mm ansteigend)[4]) wurden von den bei den 650°-Präparaten direkt gefundenen Breiten abgezogen. Die so erhaltenen Differenzen enthielten sowohl die oben besprochenen zusätzlichen Linienverbreiterungen durch die endliche Lochblendenweite usw., als auch die bei hohen Ablenkungswinkeln merklich werdenden zusätzlichen Verbreiterungen durch die Aufspaltung der Interferenzen in die für K_{α_1} und K_{α_2}.

[1]) Die Photometrierungen wurden bei diesen und den nachfolgend beschriebenen Versuchen alle im Übersetzungsverhältnis 1 : 4 vorgenommen. [2]) Wir arbeiteten mit einer Spaltbreite von 0·2 und einer Spaltlänge von 2 mm. [3]) R. Brill und H. Pelzer, Z. Kristallogr. (A) **74** (1930) 147. Die von R. Brill ebenfalls für stark absorbierende Präparate gegebenen Näherungsformeln für η (Z. Kristallogr. (A) **95** (1936) 455) sind, wie uns Herr Brill freundlicherweise mitteilte, für sehr große Teilchen nicht mehr gültig. Hier muß wieder die Kurventafel benutzt werden. Die aus diesen für 2500 Å sich ergebenden Linienbreiten entsprachen für unsere Interferenzen praktisch denen, welche man aus den Näherungsformeln für unendlich große Teilchen erhält. [4]) Die kleinsten gefundenen, nur für $\alpha_1\alpha_2$ korrigierten Halbwertsbreiten bei 0·2 mm Lochblende, 28·4 mm Kameraradius und 0·76 mm Stäbchendicke waren für 111 0·2 mm, für 220 0·22 mm und für 420 0·31 mm (Präparat C′), die größten für 111 0·65 mm, für 220 0·9 mm und für 420 1·72 mm (Präparat D).

Diese „Fehlerbreiten" wurden von den betreffenden direkt gemessenen Halbwertsbreiten der mit gleicher Lochblendenweite und Stäbchendicke (vgl. oben) hergestellten und mit gleicher Spaltweite photometrierten Aufnahmen der übrigen Präparate abgezogen. Erst die auf diese Weise verringerten Halbwertsbreiten wurden den Berechnungen der Teilchengrößen für stark absorbierende Präparate nach Brill zugrunde gelegt.

Die Resultate der Berechnungen finden sich in Tabelle 2. In dieser bedeutet m die Zahl der Identitätsperioden pro Kantenlänge eines würfelförmig angenommenen mittelgroßen Teilchens, a die Größe der Identitätsperiode des Goldes ($4{\cdot}07_0$ Å), also $m \cdot a$ die Kantenlänge eines mittelgroßen Teilchens in Å, und O die atomare Oberfläche in m², berechnet unter der vereinfachenden Voraussetzung, daß alle Teilchen eines Präparates würfelförmig sind und die betreffende mittlere Teilchengröße besitzen[1]).

In der Tabelle befinden sich auch die Daten von drei Präparaten A_T, C_T und E_T, auf die wir erst weiter unten zu sprechen kommen.

Die Interferenzen mit den niedrigsten Ablenkungswinkeln, 111 und 200, wurden für die Berechnungen nicht mit verwendet.

Tabelle 2.

Interferenz	m-Wert für Präparat:								
	B′	A	B	C	D	E	A_T	C_T	E_T
220	—	40·5	46	27·5	17	19	36·5	25·5	19·5
113	94	48	32·5	30	15	17	32	26	19
222	80	—	—	32·5	17	20	33	—	—
313	90	40	43	20·5	12·5	12·5	37·5	27	20·5
420	82	37	29	22	13	14	35	22	16·5
Mittel von m	89·2	41	38	26·5	15	16·5	34·8	25·1	18·9
$m \cdot a$ in Å . .	363	167	155	108	61	67·2	141·6	102·2	77
O in m²	1690	3670	3950	5680	10040	9120	4330	5990	7960

Aus der Tabelle ersieht man zunächst eine mit zunehmendem Wärmeinhalt der Präparate (vgl. Tabelle 1) abnehmende Teilchengröße, worauf wir des Genaueren weiter unten eingehen werden.

Außerdem ersieht man aus der Tabelle, daß die Teilchengrößen bei einigen Präparaten deutlich um so kleiner werden, je höher der

[1]) Vgl. hierzu: R. Fricke, R. Schnabel und K. Beck, loc. cit., S. 888; sowie: R. Fricke, F. Niermann und Ch. Feichtner, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 2324.

Ablenkungswinkel derjenigen Interferenz ist, welche der betreffenden Bestimmung zugrunde lag. Dieser auch nach Rechnungen ohne Korrektur außer für $\alpha_1\alpha_2$ schon vorhandene Gang der Teilchengrößen konnte u. U. auf annähernd einfach periodische Gitterstörungen hindeuten[1]). Wir prüften deshalb in der schon öfter geschilderten Weise auf Gitterstörungen durch Vergleich der integralen Intensitäten von Interferenzen von niederen mit solchen von höheren Ablenkungswinkeln[2])[3]). Dazu maßen wir die integralen Interferenzintensitäten durch Planimetrieren der Flächen, welche auf den Photometerkurven zwischen den Interferenzmaxima und der Linie der diffusen Grundschwärzung (Streustrahlung) lagen. (Vgl. hierzu auch das oben zur Technik der Aufnahmen und Photometrierungen Gesagte.) Es wurde stets das Mittel der Interferenzintensitäten auf beiden Filmhälften genommen. Untersucht wurden so die Photometerkurven der Präparate A bis E.

Die Messungen ergaben keinen sicheren Hinweis auf einen Intensitätseffekt mit steigendem Wärmeinhalt bzw. abnehmender Primärteilchengröße der Präparate. Wenn ein solcher Effekt vorhanden war, konnte er demnach nur klein sein. Die bei einigen Goldpräparaten beobachtete leichte Abnahme der Teilchengröße mit zunehmendem Ablenkungswinkel der verwendeten Interferenz (Tabelle 2) wird also wahrscheinlich ihren Grund in den Fehlerquellen der Bestimmungsmethode der Teilchengröße haben.

Die Verhältnisse lagen demnach bei unseren Goldpräparaten ganz anders als bei dem von uns früher untersuchten pyrophoren Eisen, bei dem eine durch Gitterstörungen verursachte Verminderung der integralen Intensitäten gefunden wurde, die gesetzmäßig mit steigen-

---

[1]) U. Dehlinger, Z. Kristallogr. **65** (1927) 615 und Z. Metallkde **23** (1931) 145. Annähernd einfach periodische Gitterstörungen erzeugen nach Dehlinger Linienverbreiterungen, vielperiodische wirken wie die Wärmebewegung und erzeugen nach Debye keine Verbreiterungen. Intensitätseffekte sind in beiden Fällen vorhanden, besonders starke und einfache im zweiten Fall. (U. Dehlinger, „Gitteraufbau metallischer Systeme" in Bd. I, Tl. 1 des Handbuches der Metallphysik, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig 1935. S. 33 ff. W. Boas, Z. Kristallogr. (A) **97** (1937) 354.) Der Fall sehr unregelmäßiger (vielperiodischer) Störungen ist bei topochemisch entstandenen aktiven Stoffen anscheinend der häufigste (vgl. unsere früheren Mitteilungen). [2]) Z. B.: R. Fricke, O. Lohrmann und W. Wolf, loc. cit. (pyrophores *Fe*) und unsere vorhergehenden Mitteilungen über unregelmäßig gestörte Gitter. [3]) Siehe auch J. Hengstenberg und H. Mark, Z. Physik **61** (1930) 435.

dem Glanzwinkel zunahm[1]). Hierzu ist zu bedenken, daß das betreffende pyrophore Eisen bei relativ tiefer Temperatur topochemisch aus festem *Fe*-III-Oxydhydrat hergestellt wurde, also unter Bedingungen, welche der Ausbildung von Gitterstörungen günstig sind, während unsere Goldpräparate aus Lösung erhalten wurden, wobei ein normales Kristallwachstum ohne weiteres möglich ist[2]). Auch deutet die oben beschriebene schnelle Sammelkristallisation des Goldes unter Lösungen oder bei nur 150° (FP des Goldes 1063°) auf ein besonders gutes Kristallisationsvermögen des Goldes schon bei tiefen Temperaturen hin, welches der Ausbildung stärkerer Gitterstörungen ebenfalls entgegenwirkt[3]).

Es sei erwähnt, daß Einflüsse der Primär- und Sekundärextinktion bei der geringen Teilchengröße der bezüglich ihrer Intensitäten untersuchten Goldpräparate A bis E praktisch nicht in Frage kamen[4]).

Gitterdehnungen waren innerhalb der Genauigkeit unserer Debye-Scherrer-Aufnahmen für die energiereichen Goldpräparate ebenfalls nicht nachweisbar.

IV. Vergleich der beobachteten Erhöhungen des Wärmeinhaltes mit der Oberfläche der Goldpräparate.

Als einzige, röntgenographisch sicher festgestellte Ursache der beobachteten Erhöhungen der Wärmeinhalte bleibt somit die verschiedene Oberflächenentwicklung.

Berechnet man aus den in Tabelle 2 angegebenen mittleren Teilchengrößen die Oberflächen pro g-Atom Gold unter der Voraussetzung, daß alle Teilchen Würfel mit einer Kantenlänge von der betreffenden mittleren Teilchengröße seien[5]), so erhält man die in der untersten Horizontale von Tabelle 2 wiedergegebenen Größen, die der mittleren Primärteilchengröße umgekehrt proportional sind.

---

[1]) Vgl. R. Fricke, O. Lohrmann und W. Wolf, loc. cit. [2]) Über den Röntgenbefund bei plastisch deformiertem Gold vgl.: W. Boas, Z. Kristallogr. (A) **96** (1937) 214. [3]) Aus denselben Gründen waren auch über größere Bereiche des Gitters homogene, elastische Verspannungen unwahrscheinlich, welche natürlich auch Linienverbreiterungen verursachen. Vgl. hierzu U. Dehlinger, loc. cit., W. Boas, loc. cit. [4]) P. P. Ewald und M. Renninger, Papers and Discussions of the international Conference on Physics, London 1934, Bd. II, S. 57; sowie: M. Renninger, Z. Kristallogr. (A) **89** (1934) 344. [5]) Vgl. hierzu: R. Fricke, R. Schnabel und K. Beck, loc. cit.; sowie: R. Fricke, F. Niermann und Ch. Feichtner, loc. cit.

Trägt man diese Oberflächen in Abhängigkeit von den aus Tabelle 1 zu entnehmenden Erhöhungen des atomaren Wärmeinhaltes gegenüber großteiligem Gold in ein Koordinatensystem ein (Fig. 2), so sieht man, daß sich die Punkte für B bis E durch eine Gerade verbinden lassen, wie es sein muß, wenn die Erhöhungen des Wärmeinhaltes nur durch die Oberflächen bedingt sind und wenn die berechneten Oberflächen den tatsächlichen freien Oberflächen entsprechen[1]). Letzteres ist aber offenbar nicht der Fall aus folgenden Gründen:

Aus der Neigung der Kurve ergibt sich eine Gesamtoberflächenenergie des Goldes bei Zimmertemperatur von rund **670 Erg/cm²**. Dieser Wert ist aber bestimmt erheblich zu niedrig. Denn nach

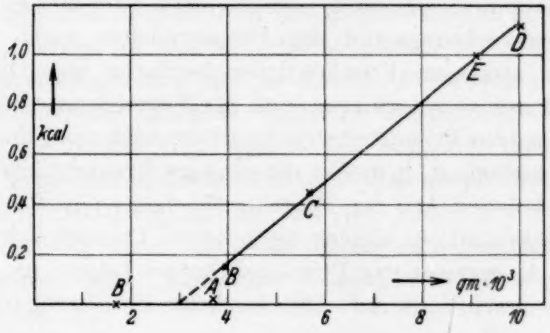


Fig. 2.

Untersuchungen von W. Krause, F. Sauerwald und M. Michalke[2]) (Blasendruckmethode) beträgt die Oberflächenenergie des Goldes kurz oberhalb des Schmelzpunktes über 1100 Erg/cm², und nach einer Arbeit von G. Tammann und W. Böhme[3]) über die Schrumpfkraft von Goldlamellen bei verschiedenen Temperaturen läßt sich abschätzen, daß die Oberflächenenergie des festen Goldes bei Zimmertemperatur in der Größenordnung von 1400 bis 1500 Erg/cm² liegt.

In der aus Fig. 2 ersichtlichen linearen Abhängigkeit des Wärmeinhaltes unserer Goldpräparate B bis E von der „atomaren Primär-

[1]) Vgl. hierzu entsprechende lineare Abhängigkeiten des Wärmeinhaltes von der Primärteilchengröße für γ-Al_2O_3 bei R. Fricke, F. Niermann und Ch. Feichtner, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 2318 und für γ-Fe_2O_3 bei R. Fricke und W. Zerrweck, Z. Elektrochem. **43** (1937) 52. [2]) W. Krause, F. Sauerwald und M. Michalke, Z. anorg. allg. Chem. **181** (1929) 353. [3]) G. Tammann und W. Böhme, Ann. Physik (5) **12** (1932) 820.

teilchenoberfläche" steckt also noch ein Faktor <1, der auf die Oberfläche verkleinernde Verklebungen und Verwachsungen der kohärent strahlenden Primärteilchen zurückzuführen sein muß. Solche Verwachsungen und Verklebungen müssen bei den ungeschützten Goldpräparaten stärker sein als bei den geschützten. Das ergibt sich in der Tat daraus, daß die ungeschützten Präparate A′ bzw. C′ und D′, B′ und A trotz recht verschiedener „atomarer Primärteilchenoberfläche" praktisch die gleichen Lösungswärmen haben. Die lineare Abhängigkeit des Wärmeinhaltes von der atomaren Primärteilchenoberfläche findet sich, abgesehen von B, nur bei den geschützten Präparaten C, D und E.

Da weiter die Verlängerung der Geraden von Fig. 2 die Abszisse nicht im Nullpunkt schneidet, sondern bei $3 \times 10^3\ m^2$, so ergibt sich, daß der Verwachsungsgrad der Primärteilchen nicht einfach ein Faktor der atomaren Primärteilchenoberfläche ist. Die Lage der Geraden ist nur so zu erklären, daß der Verwachsungsgrad pro Einheit der atomaren Primärteilchenoberfläche nach einer linearen Funktion um so kleiner ist, je größer die atomare Primärteilchenoberfläche oder, was bei der Art der Berechnung dieser Oberfläche auf dasselbe herauskommt, je kleiner die mittlere Primärteilchengröße ist. D. h. also: Je geringer das Primärteilchenwachstum, um so geringer auch der Verwachsungsgrad. Dies erscheint für geschützte Präparate durchaus plausibel.

Es ist anzunehmen, daß solche Verwachsungseinflüsse auch in den früher schon gefundenen linearen Beziehungen zwischen Wärmeinhalt und molekularer Primärteilchenoberfläche [1]) stecken, wenn auch vielleicht in schwächerem Maße.

Es sei hier nochmals besonders darauf hingewiesen, daß die Adsorptionswärme der schützenden Gelatine in den beobachteten Wärmetönungen nur in ganz untergeordnetem Maße darin steckt (vgl. oben).

Die aus Fig. 2 ersichtliche Linearität ergab sich, nur mit etwas verschobenen Oberflächenwerten, auch dann, wenn die Teilchengrößen ohne Korrektur für die etwas zu hohen Halbwertsbreiten (vgl. oben), d. h. nur mit der Korrektur für $a_1 a_2$ berechnet wurden.

---

[1]) R. Fricke, F. Niermann und Ch. Feichtner, loc. cit.; R. Fricke und W. Zerrweck, loc. cit.

V. Untersuchung einiger Goldpräparate nach der Emaniermethode von Otto Hahn.

Schließlich wurden noch einige Präparate nach der Emaniermethode Otto Hahns[1]) unter Verwendung von Radiothor als Indikator untersucht. Die betreffenden Präparate A_T, C_T und E_T entsprachen etwa den oben beschriebenen Präparaten A, C und E (ungeschützt, geschützt und sauer geflockt, geschützt und alkalisch geflockt), nur mit dem Unterschied, daß vor der Fällung etwas Radiothornitrat zu der betreffenden Lösung gegeben wurde. Die Gelatinegehalte von C_T und E_T betrugen 4·5 bzw. 3·5%.

Die absoluten EmV-Werte der drei Präparate betrugen in der oben genannten Reihenfolge: 25·5, 25·3 und 36·8%. Die von den gleichen Präparaten hergestellten Röntgenaufnahmen ergaben in der geschilderten Weise als mittlere Teilchengrößen 142, 102 und 77 Å. Die näheren Daten hierzu sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Auch hier war also wieder das sauer geflockte Präparat grobteiliger als das alkalisch geflockte (vgl. oben). Ein einfacher Zusammenhang des auf alle Einzelheiten der Sekundärstruktur ansprechenden[2]) EmV mit der Primärteilchengröße ist aus den Daten erwartungsgemäß nicht ersichtlich[2]), wenn auch das feinteiligste Präparat nach der Emaniermethode eine „lockerere" Gesamtstruktur verrät als die beiden anderen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung von Apparaten und von Radiothor!

[1]) Vgl. z. B.: K. E. Zimens, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 231 oder: O. Hahn, Applied Radiochemistry. London 1936. [2]) Vgl. hierzu: R. Fricke, F. Niermann und Ch. Feichtner, loc. cit.

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule. 23. Dezember 1937.

Die Verbrennungswärmen, die Refraktionsdaten und die alkalische Verseifung der Äthylester der β-Vinylacrylsäure und der drei Pentinsäuren.

Von

Edmund Schjånberg.

(Eingegangen am 21. 2. 38.)

Die Verbrennungswärmen, die Molekularrefraktionen der D-, H_α-, H_β- und H_γ-Linien und die Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Verseifung der Äthylester der β-Vinylacrylsäure und der drei Pentinsäuren werden wie in früheren Abhandlungen bestimmt.

Die Spaltungsenergie der $(C{\equiv}C)$-Bindung wird berechnet, und es wird festgestellt, daß die Spaltungsenergie verschiedene Werte hat, je nach dem Platz, den die dreifache Bindung im Verhältnis zu der Carboxylgruppe einnimmt.

Mit Hilfe der Molekularrefraktionen werden die Brechungs- und Dispersionsinkremente der $(C{\equiv}C)$-Bindung berechnet, und auch bei diesen wird ein konstitutiver Einfluß nachgewiesen.

Neben den Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Verseifung wird auch ihre Temperaturabhängigkeit bestimmt. Der Äthylester der αβ-Pentinsäure wird gegen die Vermutung sehr schnell verseift, während die Äthylester der beiden isomeren Säuren sich etwa so verhalten, wie man zu erwarten hat. Die Aktionskonstanten und die Aktivierungsenergien werden aus den Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Es wird gezeigt, daß die großen Konstanten der Verseifungsgeschwindigkeit der Ester der αβ-Pentinsäure gegenüber denen der Ester der isomeren Säuren und der Valeriansäure hauptsächlich durch eine große Aktionskonstante bedingt sind.

Präparatives.

Die Ester wurden nach den üblichen Methoden aus Säure und Alkohol dargestellt[1]). Der Äthylester der β-Vinylacrylsäure konnte jedoch nicht mit Schwefelsäure als Katalysator unter Erwärmung dargestellt werden, denn die β-Vinylacrylsäure polymerisierte sich dabei. Man mußte ihn darum unter Eiskühlung und Einleitung von trockenem Chlorwasserstoff herstellen. Hierbei wurde teilweise Chlorwasserstoff an die αβ-Doppelbindung unter Bildung des Äthylesters der β-Chlorallylessigsäure addiert. Die beiden Ester konnten indessen leicht voneinander durch Fraktionierung geschieden werden. Der Äthylester der β-Vinylacrylsäure mußte, um Polymerisation zu vermeiden, bei vermindertem Druck destilliert werden.

[1]) Über die Herstellung und die Reinigung der β-Vinylacrylsäure und der Pentinsäuren siehe Schjånberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 2385; **71** (1938) 569.

Die Verbrennungswärmen und die Spaltungsenergie der ($C\equiv C$)-Bindung.

Die Verbrennungsmethodik war dieselbe, wie sie früher verwendet worden ist[1]). In der Tabelle 1 sind die Verbrennungswärmen mit ihren mittleren Fehlern zusammengestellt.

Tabelle 1[2]).

Äthylester der	Verbrennungswärmen cal/g		Mittelwert cal/g
$\gamma\delta$-Pentinsäure	7398·5 ± 1·6	7399·9 ± 2·3	7399 ± 2 (0·3‰)
$\beta\gamma$-Pentinsäure	7388·2 ± 2·7	7386·0 ± 2·1	7387 ± 2 (0·3‰)
$\alpha\beta$-Pentinsäure	7361·9 ± 2·4	7360·1 ± 1·1	7361 ± 1 (0·1‰)
β-Vinylacrylsäure	7293·2 ± 2·4	7291·0 ± 2·2	7292 ± 2 (0·3‰)

Die Spaltungsenergie der ($C\equiv C$)-Bindung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$(C\equiv C) = (C-C) + 4(C-H) - (A_g - A_u),$$

wo die Bezeichnungen dieselbe Bedeutung wie in den früheren Arbeiten haben. Als Werte für ($C-C$) und ($C-H$) habe ich 74·0 bzw. 92·0 kcal, also dieselben wie früher verwendet. In der Tabelle 2 sind die Verbrennungswärmen der gasförmigen Substanzen, die atomaren Bildungswärmen und die aus diesen berechneten Spaltungsenergien eingesetzt.

Tabelle 2.

Äthylester der	Verbrennungswärme kcal/Mol	Siedepunkt °C	Verdampfungswärme	Verbrennungswärme der gasförmigen Substanz	Atomare Bildungswärme	Spaltungsenergie
Valeriansäure[3]) . .	1003·2	143·5	9·0	1012·2	2005·3	—
$\gamma\delta$-Pentinsäure . .	932·3	162·0	9·4	941·7	1735·8	172·5
$\beta\gamma$-Pentinsäure. . .	930·8	167·0	9·5	940·3	1737·2	173·9
$\alpha\beta$-Pentinsäure. . .	927·5	178·5	9·8	937·3	1740·2	176·9
β-Vinylacrylsäure .	918·8	160·0	9·4	928·2	1749·3	—

Die Spaltungsenergie hat also ihren größten Wert, wenn die dreifache Bindung in der $\alpha\beta$-Stellung, und ihren kleinsten, wenn sie in der

[1]) Schjånberg, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 197. [2]) Betreffs Aufstellung der Tabellen und Bezeichnungen in diesen siehe meine früheren Arbeiten: Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 342; **178** (1937) 274. [3]) Schjånberg, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 274.

$\gamma\delta$-Stellung zur Carboxylgruppe steht. Die Verhältnisse sind folglich ähnlich denen bei den Estern der Pentensäuren. Die Spaltungsenergie der ($C{\equiv}C$)-Bindung der Äthylester der $\gamma\delta$-Pentinsäure ist größer als die, die man aus den Verbrennungswärmen der Acetylenkohlenwasserstoffe erhält. Diese wird nämlich zu 166 kcal angegeben.

Eine isomere Säure zu den Pentinsäuren hat man z. B. in der β-Vinylacrylsäure, die zwei konjugierte Doppelbindungen hat. Außerdem ist die eine Doppelbindung mit der Carbonylbindung konjugiert. Es ist also zu erwarten, daß, wenn die Konjugation die Ursache der größeren Spaltungsenergien ist, diese letzteren in diesem Fall noch größer sind.

Die Spaltungsenergie wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$2(C{=}C) = 2(C{-}C) + 4(C{-}H) - (A_g - A_u).$$

Man erhält einen Mittelwert für die Spaltungsenergien der beiden Äthylenbindungen.

Die Spaltungsenergien können auch nach der Gleichung:

$$(C{=}C) = (C{-}C) + 2(C{-}H) - (A'_u - A_u)$$

berechnet werden. A'_u bedeutet die atomare Verbrennungswärme des entsprechenden Pentensäureesters. Man erhält also die Spaltungsenergie für die einzelne Doppelbindung.

$$(C{=}C)_{\alpha\beta} = (C{-}C) + 2(C{-}H) - (A'_{\gamma\delta} - A_u)$$

und

$$(C{=}C)_{\gamma\delta} = (C{-}C) + 2(C{-}H) - (A'_{\alpha\beta} - A_u).$$

Tabelle 3 enthält die verschiedenen berechneten Spaltungsenergien.

Tabelle 3.

Die verschiedenen Doppelbindungen	Spaltungsenergie kcal
($C{=}C$) Mittelwert (aus dem Valeriansäureäthylester)	130·0
$(C{=}C)_{\alpha\beta}$ (aus dem Allylessigsäureäthylester)	133·0
$(C{=}C)_{\gamma\delta}$ (aus dem Propylidenessigsäureäthylester)	129·9

Die Spaltungsenergien der ($C{=}C$)-Bindung der Äthylester der Propylidenessigsäure und der Allylessigsäure sind 130·1 bzw. 127·0 kcal[1]). Infolge der Konjugation der beiden ($C{=}C$)-Bindungen sind also im Äthylester der β-Vinylacrylsäure die Spaltungsenergien der beiden ($C{=}C$)-Bindungen um 2·9 kcal größer.

[1]) Schjånberg, Z. physik. Chem. (A) 178 (1937) 279.

Die Brechungs- und Dispersionsinkremente der ($C\equiv C$)-Bindung.

Die Brechungs- und Dispersionsinkremente der ($C\equiv C$)-Bindung werden wie früher berechnet:

$$\mathbb{F} = 4H + (M_u - M_g).$$

In der Tabelle 4 sind die Brechungsindices, die Dichten und die aus diesen berechneten Molekularrefraktionen der Substanzen zu finden. Der Tabelle 5 enthält die berechneten Inkremente der ($C\equiv C$)-Bindung.

Tabelle 4.

Äthylester der	d_4^{20}	Brechungsindex (20·0°)				Molekularrefraktion (20·0°)			
		n_D	n_α	n_β	n_γ	M_D	M_α	M_β	M_γ
Valeriansäure[1])	0·8744	1·4003	1·39882	1·40567	1·40952	39·096	35·978	36·524	36·829
$\gamma\delta$-Pentinsäure	0·9520	1·4292	1·42701	1·43571	1·44063	34·157	34·004	34·608	34·946
$\beta\gamma$-Pentinsäure	0·9564	1·4337	1·43065	1·44001	1·44467	34·310	34·100	34·744	35·064
$\alpha\beta$-Pentinsäure	0·9574	1·4385	1·43521	1·44541	1·45027	34·423	34·379	35·078	35·410
β-Vinylacrylsäure	0·9353	1·4732	1·46810	1·48746	1·50016	37·830	37·480	38·802	39·660
β-Chlorallylessigsäure . .	1·0817	1·4594	1·45653	1·46707	1·47308	41·112	40·890	41·705	42·181

Tabelle 5.

Äthylester der	D	H_α	H_β	H_γ	$H_{\beta-\alpha}$	$H_{\gamma-\alpha}$
$\gamma\delta$-Pentinsäure . . .	2·461	2·396	2·555	2·606	0·159	0·210
$\gamma\delta$-Pentensäure . . .	1·729	1·670	1·801	1·871	0·131	0·201
$\beta\gamma$-Pentinsäure . . .	2·614	2·492	2·681	2·724	0·189	0·232
$\beta\gamma$-Pentensäure . . .	1·898	1·821	1·968	2·051	0·147	0·230
$\alpha\beta$-Pentinsäure . . .	2·727	2·771	3·015	3·070	0·244	0·299
$\alpha\beta$-Pentensäure . . .	2·524	2·408	2·684	2·861	0·276	0·453

Aus der Tabelle 5 geht hervor, daß die Inkremente von der Stellung der dreifachen Bindung im Molekül abhängig sind. Die Inkremente haben ihre höchsten Werte, wenn eine Konjugation zwischen der ($C\equiv C$)-Bindung und der ($C=O$)-Bindung vorliegt, also bei dem Ester der $\alpha\beta$-Pentinsäure. Zum Vergleich sind in der Tabelle 5 auch die Inkremente der Ester der Pentensäuren eingesetzt. Wie es scheint, sind bei den Acetylenverbindungen die Inkremente durch die Konjugation weniger stark erhöht als bei den entsprechenden

[1]) Schjånberg, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 276.

Äthylenverbindungen. Dies könnte darauf hinauslaufen, daß der Wasserstoff an den Acetylenkohlenstoffatomen eine andere Atomrefraktion hätte als die anderen Wasserstoffatome. Dieselbe Erscheinung sollte sich bei allen Verbindungen mit endständigen dreifachen Bindungen zeigen. Den verschiedenen Einfluß von end- und mittelständiger dreifacher Bindung hat AUWERS[1]) nachgewiesen. Nach ihm sind aber die Brechungs- und Dispersionsäquivalente der mittelständigen Acetylenbindung größer als die der endständigen. Dies sollte bei den isomeren Pentinsäureestern eine Vergrößerung und nicht wie hier eine Verminderung des Unterschieds zwischen dem Ester der $\gamma\delta$-Pentinsäure und den der isomeren Säuren verursachen.

Bei den $\gamma\delta$-Pentensäureestern fand man ungefähr die aus EISENLOHRS Atomrefraktionen berechneten Inkremente. Ein ähnlicher Vergleich beim Ester der $\gamma\delta$-Pentinsäure ist unmöglich, denn die von EISENLOHR verwendeten Werte schwanken sehr, und EISENLOHR selbst bezeichnete sie nur als Näherungswerte. Es liegt auch ein prinzipieller Fehler in der Berechnung der Werte vor, worauf bereits AUWERS[2]) hingewiesen hat. Er sagt: „Abgesehen davon, daß das zugrunde liegende Material beschränkt ist, ergeben sich aus seinen Zahlen für $H_\beta - H_\alpha$ und $H_\gamma - H_\alpha$ stark voneinander abweichende Werte, je nachdem man den Wert für H_α von den für H_β und H_γ angebenen Werten abzieht oder die als Werte von $H_\beta - H_\alpha$ und $H_\gamma - H_\alpha$ bezeichneten Zahlen wählt. Es rührt dies davon her, daß bei der Berechnung der verschiedenen Werte einmal gewisse Beobachtungen mitverwertet, das andere Mal aber verworfen wurden, ein Verfahren, das unzulässig ist."

Nach AUWERS beruhen also die Differenzen, die vorhanden sind, darauf, daß in gewissen Fällen einige Werte verworfen worden sind. Die Ursache ist indessen zum größten Teil eine Fehlrechnung von EISENLOHR.

EISENLOHR[3]) führt folgende Tabelle an:

	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Summe	20·952 : 9	21·595 : 9	22·558 : 9	22·844 : 9	1·114 : 8	1·198 : 7
F	2·3280	2·3983	2·5064	2·5382	0·1393	0·1714

[1]) AUWERS, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1635. [2]) AUWERS, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 151. [3]) EISENLOHR, Z. physik. Chem. (A) **75** (1911) 605.

Es sind dies die Inkremente, die man unter anderem in Lehrbüchern findet und die unter anderem von AUWERS[1]) im Vergleich mit den Inkrementen der Äthylenbindung diskutiert werden. Die Summen $H_\beta - H_\alpha$ und $H_\gamma - H_\alpha$ sind indessen falsch berechnet. Sie sollen 1·212:8 bzw. 1·332:7 sein. Man erhält dann $H_\beta - H_\alpha$ und $H_\gamma - H_\alpha$ zu 0·151 bzw. 0·190. Daß diese Summen nur aus acht bzw. sieben Verbindungen zu berechnen sind, kommt daher, wie EISENLOHR sagt, „daß die Dispersion $H_\gamma - H_\alpha$ bei der Verbindung Capryliden sowie beide Dispersionen bei der Verbindung Diacetal unberücksichtigt bleiben mußten, da beide sicherlich auf falschen Beobachtungen beruhen". Die Dispersionen sind indessen aus den Molekularrefraktionen berechnet. Diese müssen daher auch falsch sein, und man darf auch diese nicht bei der Berechnung der Brechungsinkremente verwenden. Die Tabelle erhält dann folgendes Aussehen:

	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Summe	18·228:8	18·662:8	19·440:8	17·289:7	1·212:8	1·332:7
F	2·279	2·333	2·430	2·470	0·151	0·190

Diese Werte sind jedoch sehr unsicher. Die Zahlen z. B. für die D-Linie liegen zwischen 1·739 und 2·712, während die Werte der Dispersion $H_\beta - H_\alpha$ zwischen 0·109 und 0·210 schwanken. STRAUS und KÜHNEL[2]) haben eine Neubestimmung der Konstanten für die dreifache Bindung ausgeführt. Als Versuchsverbindung verwendeten sie Heptin. Die erhaltenen Inkremente sind für die D-, H_α-, H_β-, H_γ-Linien und für $H_{\beta-\alpha}$ und $H_{\gamma-\alpha}$ 2·336, 2·298, 2·412, 2·442 bzw. 0·114 und 0·144. Sie sind sehr klein. Dies gilt besonders für die Dispersionsinkremente, welche trotz der größeren Brechungsinkremente sogar kleiner sind als die, die für die Äthylenbindung verwendet werden. Auch mit den Inkrementen der $\gamma\delta$-dreifachen Bindung verglichen, sind sie sehr klein.

Aus den Molekularrefraktionen der Äthylester der Valeriansäure und der Vinylacrylsäure kann man für die beiden $(C{=}C)$-Bindungen einen Mittelwert für die Inkremente berechnen:

$$2\,\mathsf{F} = 4H + (M_u - M_g)$$

[1]) AUWERS, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 148. [2]) STRAUS und KÜHNEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 154.

und so erhalten wir für die

D-Linie	$2F = 6{\cdot}134$	
H_α- ,,	$5{\cdot}872$	$H_\beta - H_\alpha = 0{\cdot}867$
H_β- ,,	$6{\cdot}739$	$H_\gamma - H_\alpha = 1{\cdot}448$
H_γ- ,,	$7{\cdot}320$	

Die Inkremente sind also sehr hoch im Verhältnis zu denen, die ich bei den Pentensäureestern erhielt. Das Inkrement $2F$ setzt sich aus zwei solchen und einer Exaltation zusammen ($2F = F_{\alpha\beta} + F_{\gamma\delta} + E$). $F_{\alpha\beta}$ kommt der $\alpha\beta$-Doppelbindung zu, und seine Größe ist unter anderem von der Nähe zur Carbonylbindung bestimmt. In einer früheren Abhandlung ist es für z. B. die D-Linie zu $2{\cdot}531$ bestimmt. $F_{\gamma\delta}$ kommt der $\gamma\delta$-Doppelbindung zu und ist für dieselbe Linie zu $1{\cdot}723$ bestimmt. In dem Vinylacrylsäureäthylester sind zwei ($C{=}C$)-Bindungen konjugiert, und diese Konjugation ist die Ursache für die Exaltation E. Sie kann aus der obenstehenden Gleichung berechnet werden. Für die verschiedenen Linien erhält man für die

D-Linie	$1{\cdot}880$	
H_α- ,,	$1{\cdot}789$	$H_{\beta-\alpha} = 0{\cdot}461$
H_β- ,,	$2{\cdot}250$	$H_{\gamma-\alpha} = 0{\cdot}699$
H_γ- ,,	$2{\cdot}588$	

Andere Verbindungen mit dem konjugierten System $R_2C{=}CHCH{=}CH_2$ hat man z. B. in den Verbindungen Pentadien-2, 4, Hexadien-2, 4 und Heptadien-2, 4. Die bei diesen Verbindungen erhaltenen Exaltationen stehen im leidlichen Einklang mit den von mir gefundenen; doch zeigen sie einen steigenden Gang (Tabelle 6).

Tabelle 6.

Substanz	D	H_α	H_β	H_γ	$H_{\beta-\alpha}$	$H_{\gamma-\alpha}$
Pentadien-2,4[1]	1·41	1·35	1·63	1·83	0·28	0·48
Hexadien-2,4[1]	1·76	1·69	2·02	2·28	0·33	0·59
Heptadien-2,4[1]	1·97	1·89	2·24	2·52	0·35	0·63

Die Konjugation einer Äthylen- und einer Carbonylbindung ($-C{=}C-C{=}O$) ruft nicht eine so große Exaltation hervor. Aus den Molekularrefraktionen der Äthylester der $\alpha\beta$- und $\gamma\delta$-Penten-

[1]) Auwers und Westerman, Ber. dtsch. chem. Ges. 54 (1921) 2997.

säuren wird sie für die vier Linien zu folgenden Werten berechnet ($E = M_{\alpha\beta} - M_{\gamma\delta}$) für die

D-Linie	$E = 0{\cdot}795$	
H_α- ,,	0·738	$E_{H_{\beta-\alpha}} = 0{\cdot}145$
H_β- ,,	0·883	$E_{H_{\gamma-\alpha}} = 0{\cdot}252$
H_γ- ,,	0·990	

In dem β-Chlorallylessigsäureäthylester sind die $\gamma\delta$-Doppelbindung und die (C—Cl)-Bindung konjugiert. Diese Konjugation soll eine Exaltation (E_{Cl}) verursachen, die aus den Molekularrefraktionen der Äthylester der Valeriansäure (M_g), β-Chlorvaleriansäure (M_{gCl}), Allylessigsäure (M_u) und β-Chlorallylessigsäure (M_{uCl}) berechnet werden kann. Man erhält $E_{Cl} = M_{uCl} + M_g - (M_u + M_{gCl})$.

M_g, M_u und M_{gCl} sind in früheren Abhandlungen berechnet[1]). Für die vier Linien erhält man für die

D-Linie	0·441	
H_α- ,,	0·440	$H_{\beta-\alpha} = 0{\cdot}088$
H_β- ,,	0·528	$H_{\gamma-\alpha} = 0{\cdot}152$
H_γ- ,,	0·595	

Aus den Molekularrefraktionen der Äthylester der α- und γ-Chlorbuttersäuren[2]) wird die Exaltation berechnet, die von der Konjugation des α-Chloratoms und der Carbonylbindung ($-CCl-C=O$) verursacht wird ($E = M_{Cl_\alpha} - M_{Cl_\gamma}$). Man erhält für die

D-Linie	$E = 0{\cdot}265$	
H_α- ,,	0·268	$E_{H_{\beta-\alpha}} = 0{\cdot}021$
H_β- ,,	0·289	$E_{H_{\gamma-\alpha}} = 0{\cdot}037$
H_γ- ,,	0·305	

Diese Exaltationen sind viel kleiner als die, die man für die Konjugation zwischen einer (C—Cl)-Bindung und einer Äthylenbindung erhält.

Konjugation zwischen einer Carbonylbindung und einer anderen Bindung verursacht also immer kleinere Exaltationen als die zwischen einer Äthylenbindung und einer anderen Bindung.

---

[1]) Schjånberg, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 276. Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 2385. [2]) Schjånberg, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 231.

Die Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Verseifung.

Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurde die früher beschriebene Methodik verwendet[1]). Die Tabelle 7 enthält die bei drei Temperaturen bestimmten Konstanten mit ihren mittleren Fehlern.

Tabelle 7.

Äthylester der	$k_{0\cdot1°}$	$k_{20\cdot0°}$	$k_{40\cdot0°}$
Valeriansäure	0·609 ± 0,004	2·33 ± 0·01	7·51 ± 0·08
$\gamma\delta$-Pentinsäure	1·71 ± 0·03	6·65 ± 0·05	21·5 ± 0·1
$\gamma\delta$-Pentensäure	0·847 ± 0·006	3·35 ± 0·03	11·03 ± 0·05
$\beta\gamma$-Pentinsäure	4·38 ± 0·05	15·9 ± 0·1	—
$\beta\gamma$-Pentensäure	2·27 ± 0·01	8·25 ± 0·03	—
$\alpha\beta$-Pentinsäure	4·88 ± 0·04	24·1 ± 0·2	—
$\alpha\beta$-Pentensäure	0·105 ± 0·001	0·568 ± 0·002	2·38 ± 0·03
β-Vinylacrylsäure . . .	0·244 ± 0·002	1·28 ± 0·01	5·52 ± 0·03

Zum Vergleich sind auch die früher für die Valeriansäure- und Pentensäureäthylester bestimmten Geschwindigkeitskonstanten angeführt[2]). Es geht aus den Daten hervor, daß die Ester der Pentinsäuren schneller verseift werden als die der Valeriansäure und der entsprechenden Pentensäuren. Sehr interessant ist, daß eine dreifache Bindung in $\alpha\beta$-Stellung zur Carboxylgruppe die Konstanten sehr erheblich vergrößert, während eine Doppelbindung in derselben Stellung die entgegengesetzte Wirkung hatte. Der $\alpha\beta$-Pentinsäureester wird schneller verseift als alle anderen Penten- und Pentinsäureester. Von den Pentinsäureestern wird der $\gamma\delta$-ungesättigte am langsamsten verseift.

Wie ich in der früheren Abhandlung gesagt habe, wird bisweilen bei der alkalischen Verseifung angenommen, daß die Säurestärke für die Geschwindigkeit maßgebend ist. Für Säuren mit dreifachen Bindungen gibt es indessen leider nur eine geringe Anzahl von Bestimmungen der Dissoziationskonstanten. Für die Pentinsäuren gibt es keine. Für Tetrolsäure ist sie zu $1{\cdot}85 \cdot 10^{-3}$ bestimmt[3]). Nimmt man dann an, was zulässig sein dürfte, daß die Dissoziationskonstanten für Säuren mit dreifacher Bindung in $\alpha\beta$-Stellung zur Carboxylgruppe von derselben Größe sind, so hat man die Erklärung für die große

[1]) Schjånberg, Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 465. [2]) Schjånberg, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 274. [3]) Larsson, Z. physik. Chem. (A) **159** (1932) 319.

Geschwindigkeitskonstante der Verseifung des $\alpha\beta$-Pentinsäureäthylesters. Die Säurewirkung der $\alpha\beta$-Pentinsäure ist stärker als die konstitutiven Einflüsse der $\alpha\beta$-dreifachen Bindung. Die Verhältnisse sind also analog den beim Acrylsäureester[1]).

Aus den Geschwindigkeitskonstanten der Verseifung des Esters der β-Vinylacrylsäure geht hervor, daß, wenn eine konjugierte ($C{=}C$)-Bindung zur $\alpha\beta$-Doppelbindung hinzukommt, die Geschwindigkeitskonstanten verdoppelt werden. Die β-Vinylacrylsäure ist auch eine stärkere Säure als die Propylidenessigsäure[2]). Die Konstanten sind jedoch immer noch kleiner als die bei dem $\gamma\delta$-Pentensäureester und Valeriansäureester erhaltenen Konstanten.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten.

Der Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante (k), der Aktivierungsenergie (q) und der Aktionskonstante (α) wird durch ARRHENIUS' Gleichung

$$k = \alpha \cdot e^{-q/RT}$$

ausgedrückt. Die Tabelle 8 enthält die aus den bei zwei oder drei Temperaturen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten berechneten q und α mit ihren mittleren Fehlern.

Tabelle 8.

Äthylester der	$q_{0°/20°}$	$q_{20°/40°}$	$10^{-10} \cdot \alpha_{0°/20°}$	$10^{-10} \cdot \alpha_{20°/40°}$
Valeriansäure . . .	$10{\cdot}7 \pm 0{\cdot}1$	$10{\cdot}7 \pm 0{\cdot}1$	$0{\cdot}023 \pm 0{\cdot}003$	$0{\cdot}021 \pm 0{\cdot}004$
$\gamma\delta$-Pentinsäure. . .	$10{\cdot}8 \pm 0{\cdot}1$	$10{\cdot}7 \pm 0{\cdot}1$	$0{\cdot}08 \pm 0{\cdot}01$	$0{\cdot}06 \pm 0{\cdot}01$
$\gamma\delta$-Pentensäure . .	$11{\cdot}0 \pm 0{\cdot}1$	$10{\cdot}9 \pm 0{\cdot}1$	$0{\cdot}053 \pm 0{\cdot}008$	$0{\cdot}042 \pm 0{\cdot}006$
$\beta\gamma$-Pentinsäure. . .	$10{\cdot}3 \pm 0{\cdot}1$	—	$0{\cdot}08 \pm 0{\cdot}01$	—
$\beta\gamma$-Pentensäure . .	$10{\cdot}3 \pm 0{\cdot}1$	—	$0{\cdot}041 \pm 0{\cdot}003$	—
$\alpha\beta$-Pentinsäure. . .	$12{\cdot}7 \pm 0{\cdot}1$	—	8 ± 1	—
$\alpha\beta$-Pentensäure . .	$13{\cdot}5 \pm 0{\cdot}1$	$13{\cdot}1 \pm 0{\cdot}1$	$0{\cdot}9 \pm 0{\cdot}1$	$0{\cdot}31 \pm 0{\cdot}07$
β-Vinylacrylsäure .	$13{\cdot}2 \pm 0{\cdot}1$	$13{\cdot}3 \pm 0{\cdot}1$	$1{\cdot}0 \pm 0{\cdot}2$	$1{\cdot}1 \pm 0{\cdot}2$

Die Aktionskonstante beim Äthylester der $\alpha\beta$-Pentinsäure ist zwei Zehnerpotenzen größer als die bei den isomeren Estern. Dies ist die wesentliche Ursache der größeren Geschwindigkeitskonstante. Gleichzeitig ist indessen die Aktivierungsenergie um 2 kcal größer, was ein wenig die Wirkung der großen Aktionskonstante abschwächt. Die Konstanten des β-Vinylacrylsäureäthylesters sind ungefähr von derselben Größe wie die des $\alpha\beta$-Pentensäureäthylesters.

[1]) SCHJÅNBERG, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 34. [2]) LARSSON, loc. cit.

Zusammenfassend geht also aus den Messungen hervor:

1. Nach den Spaltungsenergien der ($C\equiv C$)-Bindung der drei Pentinsäureäthylester zu urteilen, ist die Feldwirkung zwischen der ($C\equiv C$)-Bindung und der ($C=O$)-Bindung von derselben Größe wie die zwischen dieser und der ($C=C$)-Bindung. Doch erhält man bei dem $\gamma\delta$-Pentinsäureäthylester nicht den in der Literatur angegebenen Wert von 166 kcal.

2. Die Konjugation der zwei Doppelbindungen ($CH_2=CH\cdot CH=CH-$) im Äthylester der β-Vinylacrylsäure vermehrt die Spaltungsenergien der beiden ($C=C$)-Bindungen um 2·9 kcal.

3. Die Brechungs- und Dispersionsinkremente der ($C\equiv C$)-Bindung sind von der Stellung der dreifachen Bindung im Molekül abhängig. Der konstitutive Einfluß ist indessen nicht so stark wie bei den Pentensäureestern.

4. Ein Fehler in Eisenlohrs Inkrementen der dreifachen Bindung wird nachgewiesen.

5. Die von den konjugierten Doppelbindungen des β-Vinylacrylsäureäthylesters hervorgerufene Exaltation ist groß und wird berechnet.

6. Die dreifache Bindung in $\alpha\beta$-Stellung zur Carbonylbindung hat auf die alkalische Verseifung eine Wirkung, welche entgegengesetzt der ist, die eine $\alpha\beta$-Doppelbindung hat. Der Äthylester der $\alpha\beta$-Pentinsäure wird schneller verseift als die der isomeren Säuren. Die Ursache ist eine große Aktionskonstante.

Lund, Chemisches Institut der Universität.

Enolisierung und Aldolkondensation.

Von

K. F. Bonhoeffer und **W. D. Walters***).

(Eingegangen am 5. 2. 38.)

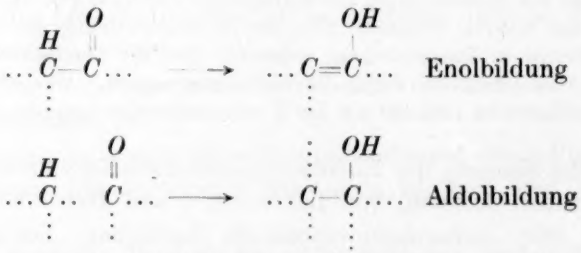
Es wird festgestellt, daß bei der Aldolbildung aus Acetaldehyd und bei der Hexosebildung aus reinem Glycerinaldehyd oder einem Gemisch Glycerinaldehyd-Dioxyaceton in schwerem Wasser kein Deuterium eingebaut wird. Es wird geschlossen, daß die Geschwindigkeit dieser Aldolkondensationen gleich der Geschwindigkeit der Enolisierungen der betreffenden Aldehyde bzw. des Ketons ist. Dies wird mit neueren Versuchen über die Reaktionsordnung der Aldolbildung aus Acetaldehyd in Zusammenhang gebracht. Bei der Aldolkondensation von Aceton zu Diacetonalkohol liegen die Verhältnisse anders. Hier stellt sich das Ketoenolgleichgewicht schneller als das Kondensationsgleichgewicht ein.

Für die Messung der Enolisierungsgeschwindigkeit von Ketonen steht nach den Arbeiten von LAPWORTH[1]) und DAWSON[2]) die Bromierungs- bzw. Jodierungsmethode zur Verfügung. Die schon von WISLICENUS[3]) ausgesprochene Vermutung, daß die Wanderung des Wasserstoffatoms bei der Umwandlung von Keton zu Enol durch Abdissoziation eines Wasserstoffions an der einen Stelle des Moleküls und Anlagerung an der anderen Stelle zustande käme, ist durch diese Arbeiten sowie spätere Arbeiten von LOWRY, INGOLD und PEDERSEN[4]) bestätigt und begründet worden. Mit Hilfe von schwerem Wasser kann man auf andere Weise die Enolisierungsgeschwindigkeit messen, indem man die Aufnahmegeschwindigkeit von Deuterium bestimmt[5]). O. REITZ hat für den Fall der säurekatalysierten Acetonenolisierung die quantitative Übereinstimmung beider Methoden gezeigt[6]). Die Methode verbindet mit dem Nachteil der größeren Umständlichkeit den Vorteil, allgemeiner verwendbar zu sein; aber bei dem Versuch, sie zur Bestimmung der basenkatalysierten Enolisierungsgeschwindig-

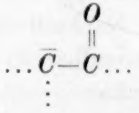
*) Wm. R. WARNER Fellow of the Johns Hopkins University.

[1]) LAPWORTH, J. chem. Soc. London **85** (1904) 30. [2]) DAWSON, J. chem. Soc. London **95** (1909) 1860. [3]) WISLICENUS, „Über Tautomerie", Sammlung AHRENS 1898. S. 187. [4]) K. J. PEDERSEN, J. physic. Chem. **38** (1934) 581. [5]) K. F. BONHOEFFER und R. KLAR, Naturwiss. **22** (1934) 45. KLAR, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 335. [6]) O. REITZ, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 119.

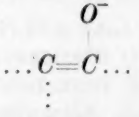
keit von Aldehyden zu benutzen, stieß man auch hier auf eine Schwierigkeit, die allerdings nicht in der Methode, sondern in der Sache selbst zu liegen scheint. Das störende Moment liegt im Eintritt der Aldolkondensation. Es ist nun schon oft ein Zusammenhang zwischen Enolisierung und Aldolbildung angenommen worden, nicht nur bei der eigentlichen Aldehyd- oder Ketonkondensation, sondern besonders auch bei den Esterkondensationen, der PERKINschen Synthese und anderen ähnlichen Prozessen. Hierbei nimmt man an, daß das eine der beiden kondensierenden Moleküle vor Eintritt der Reaktion enolisiert werden muß. Es ist auch andererseits auf die formale Analogie hingewiesen worden, die zwischen Aldolbildung und Enolisierung besteht,



nach welcher man die Ketoenolisierung als innermolekulare Aldolbildung auffassen kann[1]). Man hat aber noch nicht von einem reaktionskinetischen Standpunkt aus Enolisierungsgeschwindigkeit und Kondensationsgeschwindigkeit verglichen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Enolisierung ist nach unserer heutigen Auffassung im Fall der Basenkatalyse die Ablösung eines Protons aus der Bindung eines Kohlenstoffatoms, welches der Carbonylgruppe benachbart ist. Wir wollen diesen Vorgang im folgenden als die „Ionisierung" der Carbonylverbindung bezeichnen. Das dabei entstehende Ion



ist in Resonanz („mesomer") mit der Form



[1]) E. H. USHERWOOD, J. chem. Soc. London **123** (1923) 1717.

d. h. es kann nach beiden Formelbildern reagieren, da seine Eigenfunktion aus den der beiden Formen zusammengesetzt ist. Wenn nun das durch Ionisation einer Carbonylverbindung funktionslos gewordene Elektron, anstatt mit dem Kohlenstoff des eigenen Carbonyls eine Doppelbindung herzustellen, mit dem Kohlenstoffatom eines fremden Carbonyls eine Einfachbindung bewirkt, so haben wir eine Aldolbildung an Stelle einer Enolisierung vor uns. Je nachdem, ob die Rückbildung des Ketons aus dem Ion schneller vor sich geht als dieser Prozeß oder langsamer, müssen wir erwarten, daß bei Ablauf der Reaktion in schwerem Wasser Deuterium im Kondensationsprodukt vorgefunden wird oder nicht.

Nur im Falle des Acetons ist es möglich, nach den in der Literatur vorliegenden Angaben Enolisierungsgeschwindigkeit und Aldolisierungsgeschwindigkeit zu vergleichen. Die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{enol.}}$ ist für 0·01 norm. OH^--Konzentration (extrapoliert nach Dawson und Key) bei 25° in dekadischen Logarithmen gerechnet 0·108 min^{-1} [1]). Dagegen erfolgt die Aldolisierung zu Diacetonalkohol viel langsamer. Die Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion zweiter Ordnung ergibt sich nach Koelichen [2]) aus dessen Bestimmungen des Gleichgewichts Aceton $\rightleftarrows$ Diacetonalkohol und der Geschwindigkeitskonstanten der Diacetonalkoholspaltung. Die Geschwindigkeitskonstante $K = [\text{Diacetonalkohol}]/[\text{Aceton}]$ ist gleich 0·037 Liter/Mol bei 25°, die Geschwindigkeitskonstante der Spaltungsreaktion gleich 0·0023 min^{-1} für 0·01 norm. KOH. Die Geschwindigkeitskonstante der Kondensationsreaktion $k_{\text{aldol.}}$ gleich dem Produkt $8{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ Liter/Mol · min^{-1} in dekadischen Logarithmen gerechnet. Der Wert ist nur ungefähr richtig, da sowohl K wie die beiden Geschwindigkeitskonstanten etwas von der Konzentration abhängen (in konzentrierteren Lösungen, wo K bestimmt wurde), aber auf jeden Fall ist danach selbst bei 1-molarer Acetonkonzentration die Enolisierungsgeschwindigkeit wesentlich größer als die Kondensationsgeschwindigkeit. In dem Kondensationsprodukt müssen also, wenn die Reaktion in schwerem Wasser durchgeführt wird, alle Wasserstoffatome durch Deuteriumatome ersetzt sein.

Ganz anders liegt es nun aber bei dem eigentlichen „Aldol", das durch Kondensation von Acetaldehyd entsteht. Hier haben die

[1]) Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, diesen Wert durch Austauschversuche zu kontrollieren. [2]) K. Koelichen, Z. physik. Chem. **33** (1900) 129.

in folgender Tabelle 1 mitgeteilten Versuche ergeben, daß das primär entstehende Aldol kein Deuterium in Kohlenstoffbindung enthält.

10·7 g Acetaldehyd wurden auf 0° abgekühlt und in eine auf dieselbe Temperatur gebrachte Lösung von 10 cm³ Wasser (39·05% D_2O-Gehalt) und 1·84 g Kaliumbicarbonat eingetragen. Dann wurde 0·72 g Kaliumcarbonat langsam zugefügt und das Gemisch bei 0° 6 Stunden stehen gelassen. Der ätherische Auszug wurde mit verdünnter Salzsäure (34·8% D-Gehalt) genau neutralisiert und über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand bei einem verminderten Drucke von 15 bis 16 mm destilliert. Durch diese Operation wurde das Aldol in zwei Hauptfraktionen zerlegt. Die eine Fraktion siedet zwischen 78° und 80° und die andere zwischen 80° und 86°. Von jeder Fraktion wurde eine Probe genommen und verbrannt. Außerdem wurden zwei Proben von der ersten Fraktion und eine Probe von der zweiten Fraktion zweimal mit Methylalkohol ausgewaschen und nach dem Entfernen des Alkohols verbrannt. Der D_2O-Gehalt des Wassers von der Verbrennung wurde nach der Methode von P. Harteck[1]) gemessen.

Tabelle 1.

Fraktion in Grad	Behandlung	D-Gehalt des Wasserstoffes im Verbrennungswasser (in %) gefunden bei Aldolbildung in 35% D_2O	D-Gehalt des Wasserstoffes im Verbrennungswasser berechnet aus Kolonne 3 für Aldolbildung in 100% D_2O
78 bis 80	Nicht ausgewaschen	4·0	11·5
78 „ 80	Ausgewaschen	0·6	1·7
78 „ 80	„	0·0	0·0
80 „ 86	Nicht ausgewaschen	3·7	10·6
80 „ 86	Ausgewaschen	0·0	0·0

Bei Ersatz eines H-Atoms durch ein D-Atom sollte im Aldol 12·5% Deuteriumgehalt im Verbrennungswasser gefunden werden. Der Unterschied im D-Gehalt von ausgewaschenem und nicht ausgewaschenem Aldol zeigt innerhalb der Versuchsgenauigkeit[2]), daß nur die Hydroxylgruppe ein Deuteriumatom aufgenommen hat.

[1]) P. Harteck, Z. Elektrochem. **44** (1938) 3. [2]) Sie beträgt für die gefundenen Werte etwa ± 0·5%, für die berechneten ± 1·5%. Da wir nie negative, sondern meist positive D-Gehalte im ausgewaschenen Aldol von Null bis 1½% gefunden haben, scheint ein ganz geringfügiger „Deuteriumeinbau" stattzufinden, der auf sekundären Ursachen beruht.

Wir können daraus sehen, daß sich hier vor der Kondensation nicht das Ketoenolgleichgewicht herstellt, und erkennen, daß wir mit der Aldolisierungsgeschwindigkeit offenbar direkt die Enolisierungsgeschwindigkeit messen, wenn anders die Aldolbildung überhaupt auf dem Wege der Enolbildung vor sich geht. Das primär gebildete Ion $^{-}CH_2 \cdot C\overset{O}{\underset{H}{}}$ reagiert noch, bevor es wieder den Aldehyd zurückbildet, mit einem $CH_3C\overset{O}{\underset{H}{}}$ zu Aldol, und was wir messen ist die Ionisierungsgeschwindigkeit des Aldehyds. Zu dieser Auffassung passen vorzüglich neuere Messungen von R. P. Bell[1]). Dieser hat festgestellt, daß die Aldolbildung merkwürdigerweise bezüglich des Acetaldehyds erster Ordnung verläuft, und er erklärt einen solchen Befund wie üblich damit, daß der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß bei der Reaktion eine Umwandlung des Acetaldehydmoleküls in eine reaktionsfähige Form sein müsse. Er schlägt in erster Linie für diesen Prozeß eine Dehydratation des hydratisierten Aldehydmoleküls vor. Aber schon in Anbetracht der Tatsache, daß der Anteil der nicht hydratisierten Acetaldehydmoleküle in wässeriger Lösung nach Ausweis der Spektren von vornherein beträchtlich[2]) ist, möchten wir es für sehr viel wahrscheinlicher halten, daß die Enolisierung der fragliche Schritt ist. Die erste Ordnung der Reaktion bezüglich des Acetaldehyds ist von unserem Standpunkt aus, sobald kein Deuteriumeinbau im primär gebildeten Aldol gefunden wird, ohne weiteres vorauszusehen. Die Geschwindigkeitskonstante der Aldolbildung, d. h. also der Ionisierung des Acetaldehyds ist bei 25° nach den Messungen von Bell in 0·01 norm. *KOH* 0·035 min^{-1} in dekadischen Logarithmen gerechnet.

Diese Überlegungen erfahren eine Ergänzung durch Versuche, die wir über die Kondensation von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton zu Ketohexosen in schwerem Wasser angestellt haben. Die Reaktion ist von Emil Fischer und Tafel[3]), E. Schmitz[4]) und insbesondere neuerdings mit optisch aktivem Glycerinaldehyd von H. O. L. Fischer und Erich Baer[5]) studiert worden. Es bildet

[1]) R. P. Bell, J. chem. Soc. London **1937**, 1637. [2]) W. Herold, Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 266. Z. Elektrochem. **38** (1932) 633. [3]) E. Fischer und Tafel, Ber. dtsch. chem. Ges. **20** (1887) 1012, 2566, 3384. [4]) E. Schmitz, Ber. dtsch. chem. Ges. **46** (1913) 2327. [5]) H. O. L. Fischer und E. Baer, Helv. chim. Acta **19** (1936) 519.

sich, gleichgültig ob man von reinem Glycerinaldehyd oder von einem äquivalenten Gemisch Glycerinaldehyd—Dioxyaceton ausgeht, ein Gemisch der beiden Ketosen Fructose und Sorbose etwa im Verhältnis 1:1. Die Tatsache, daß praktisch keine Aldosen entstehen, wenn man von reinem Glycerinaldehyd ausgeht, wird schon seit langem durch die Annahme gedeutet, daß sich der Glycerinaldehyd erst in Dioxyaceton umwandelt. Da die Kondensation mit einem Glycerinaldehyd—Dioxyaceton-Gemisch nach FISCHER und BAER wesentlich schneller verläuft (etwa in 40 Minuten) als die Kondensation mit reinem Glycerinaldehyd (2 bis 3 Stunden), nimmt FISCHER an, daß im letzteren Fall die Umwandlung des Glycerinaldehyds in Dioxyaceton der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist. Die Untersuchung der Reaktion in schwerem Wasser gibt Auskunft über die sich abspielenden Elementarvorgänge. Die Versuche werden folgendermaßen durchgeführt:

Zur Kondensation des Glycerinaldehyds wurde 0·02 g Glycerinaldehyd in 0·50 cm³ D_2O (99·6% D-Gehalt) gelöst. Zu dieser Lösung wurde, nachdem sie durch Stehen monomolekularer geworden war, 0·025 cm³ 0·531 norm. Bariumhydroxyllösung zugesetzt. Das Gemisch wurde bei 25° aufbewahrt. Nach etwa 3 Stunden, innerhalb deren die Kondensation vor sich gegangen war, wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und das Wasser im Vakuum abdestilliert. Die Kondensationsprodukte wurden zweimal mit leichtem Wasser ausgewaschen und 6 Stunden unter einem verminderten Drucke von 0·01 mm getrocknet. Die Probe wurde verbrannt, und der D-Gehalt des Wassers vor der Verbrennung wurde nach der Methode von P. HARTECK bestimmt. Zur Kondensation des Glycerinaldehyds mit Dioxyaceton wurde 0·01 g Glycerinaldehyd in 0·25 cm³ D_2O (99·6% D-Gehalt) gelöst und über Nacht stehen gelassen. Desgleichen wurde diese Lösung von 0·01 g Dioxyaceton in 0·25 cm³ D_2O (99·6% D-Gehalt) hergestellt und aufbewahrt. Dann wurden die Dioxyacetonlösung und 0·025 cm³ 0·531 norm. Bariumhydroxyllösung zur Glycerinaldehydlösung zugesetzt. Die entstehenden Kondensationsprodukte wurden auf dieselbe Weise behandelt wie die Produkte aus Glycerinaldehyd allein.

Wenn bei der Kondensation in ein $C_6H_{12}O_6$-Molekül auch nur ein Deuteriumatom eingebaut würde, so sollte 8% D_2O-Gehalt gefunden werden. Es wird also praktisch kein Deuterium eingebaut.

Tabelle 2.

Glycerinaldehyd g	Dioxyaceton g	Normalität der Lösung in $Ba(OH)_2$	D_2O-Gehalt der Lösung %	Reaktionsdauer Min.	D_2O-Gehalt des Verbrennungswassers (in %)
0·0206	—	0·019	96·5	193	1·5
0·0210	—	0·025	95·3	193	1·3
0·0100	0·0102	0·025	95·3	89	0·2
0·0198	—	0·025	95·3	223	0·0
0·0103	0·0100	0·031	94·3	213	1·0

Dies Resultat war keineswegs vorherzusehen. Erstens wäre es eigentlich zu erwarten, daß bei Ausgehen von reinem Glycerinaldehyd infolge der Umwandlungsreaktion Glycerinaldehyd → Dioxyaceton ein Deuteriumatom aufgenommen wird. Dies wäre jedenfalls so lange notwendig, als man die Annahme macht, daß die Umlagerung über das gemeinsame Enol erfolgt[1]). Außerdem könnte aber in der die Carbonylgruppe tragenden Hälfte der Ketose sämtlicher Wasserstoff schwer sein, wenn das Dioxyaceton schneller enolisierte als mit Glycerinaldehyd kondensierte[2]).

Die einfachste Deutung unseres Befundes scheint uns die folgende zu sein. Geht man von reinem Glycerinaldehyd aus, so mißt man — ähnlich wie bei der Aldolbildung aus Acetaldehyd — die Enolisierungsgeschwindigkeit, d. h. die Ionisierungsgeschwindigkeit des Aldehyds. Das gebildete Ion

$$CH_2OH \cdot \overline{C}(OH) \cdot C\overset{O}{\underset{H}{}}$$

ist in Resonanz (mesomer) mit dem Ion

$$CH_2OH \cdot C(OH)C\overset{O^-}{\underset{H}{}}$$

und kann, da sich das Protonendissoziationsgleichgewicht der Hydroxylgruppen momentan einstellt, nach der Formel $CH_2OH - C = C\overset{OH}{\underset{O_-}{H}}$

[1]) In einer Arbeit von FREDENHAGEN jr. und dem einen von uns (Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 392) ist allerdings auf die Möglichkeit hingewiesen worden, daß die Umwandlung vielleicht auch auf dem Wege einer inneren Dismutation vor sich gehen könnte, wobei dann keine Deuteriumaufnahme zu erwarten sei.

[2]) Zur Kontrolle dieser Versuche wurde die Geschwindigkeit der Kondensation in schwerem (55% D_2O) und leichtem Wasser durch Molekulargewichtsbestimmungen verglichen. Sie war in beiden Fällen praktisch gleich. Nach 100 Minuten war die Kondensation beinahe vollständig.

bzw. dessen mesomerer Formel $CH_2OH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH(OH)$ reagieren. Dieses Ion reagiert also, bevor es Glycerinaldehyd oder Dioxyaceton zurückbildet — und damit zu einem Einbau von Deuterium Veranlassung gibt —, mit Glycerinaldehyd unter Bildung der genannten Ketosen. Das gleiche Ion wird gebildet, wenn man von einem Gemisch von Dioxyaceton und Glycerinaldehyd ausgeht, nur geht die Ionisierung bzw. Enolisierung des Dioxyacetons schneller. Der Unterschied in der Geschwindigkeit der Kondensation von einem Glycerinaldehyd—Dioxyaceton-Gemisch und reinem Glycerinaldehyd beruht auf der verschiedenen Geschwindigkeit der Ionisierung von Dioxyaceton und Glycerinaldehyd.

Zur Hydrolysegeschwindigkeit der Enoläther.

Von

Anton Skrabal und **Roman Skrabal.**

(Eingegangen am 26. 2. 38.)

Es wurden die durch Säuren beschleunigten Hydrolysen von Enoläthern auf analytischem und auf physikalischem Wege kinetisch gemessen und die Zusammenhänge zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitution dargelegt. Weil die Hydrolysegeschwindigkeiten selbst größenordnungsmäßig sehr verschieden sind, sind die Äther für die Aufdeckung derartiger Zusammenhänge ein sehr geeignetes Material.

Die Äther sind dadurch charakterisiert, daß ihre Hydrolyse zu Alkohol durch Wasserstoffion beschleunigt wird, während Hydroxylion ohne Einfluß ist. In dieser Hinsicht unterscheiden sich die Äther von den Estern und den Carbonsäureanhydriden, deren Hydrolyse auch durch Hydroxylion, und zwar sehr stark gefördert wird.

Äthercharakter haben nicht nur die Äther im Sinne der organischen Nomenklatur, sondern auch die Alkylderivate der Orthoformen der Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren. Letztere sind daher als Alkohole aufzufassen, die zwei oder mehrere Hydroxylgruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden haben („Geminole"). Demgemäß haben die Acylderivate dieser Orthoformen Estercharakter, ihre Hydrolyse wird also nicht nur durch Wasserstoffion, sondern namentlich durch Hydroxylion stark beschleunigt.

Wenn hingegen — wie in den Halbacetalen — die Hydroxylgruppen der Orthoform der Carbonylverbindungen nur zum Teil alkyliert sind, so haben die betreffenden Stoffe Estercharakter. Ihre Hydrolyse wird namentlich durch Laugen stark beschleunigt. Dieser Sachverhalt geht aus der Depolymerisierung der Fadenmoleküle der Formaldehydpolymeren[1]) sowie aus der allbekannten Mutarotation der Zuckerarten hervor.

Die Hydrolyse der „Organooxyde" unterliegt dem allgemeinen Zeitgesetze der „Dreiwegreaktion":

$$\left.\begin{aligned} dx/dt &= k(a-x) \\ k &= [H^{\cdot}]k_s + k_w + [OH']k_a \end{aligned}\right\}, \qquad (1)$$

[1]) A. Skrabal, Österr. Chem.-Ztg. **41** (1938) 32.

wo k_s, k_w, k_a die Konstanten der sauren Verseifung, der spontanen oder Wasserverseifung und der alkalischen Verseifung sind[1]).

Bei den typischen Äthern überwiegt das Glied der sauren Verseifung, bei den Stoffen mit Estercharakter besteht neben letzterer eine sehr erhebliche alkalische Verseifung.

Alle Organooxyde weisen die Atomgruppe $C-O-C$ auf. Sind die Valenzen beider Kohlenstoffe an Wasserstoff oder Kohlenstoff gebunden, so liegt ein Äther vor, wenn hingegen auch nur einer der Kohlenstoffe an Hydroxyl oder Sauerstoff (Carbonylsauerstoff) gebunden ist, so hat das betreffende Organooxyd Estercharakter. Eine ähnliche Wirkung wie Hydroxyl oder Sauerstoff haben vielleicht auch Chlor oder andere negativierende Atome oder Atomgruppen, doch liegen hierüber noch wenige quantitative Messungen vor. Wird die Substitution nicht an dem Kohlenstoff vorgenommen, der sich zum Äthersauerstoff in α-Position befindet, sondern an einem der folgenden Kohlenstoffatome, so ist die Auswirkung dieser Substitution eine ungemein viel geringere.

Wie die reaktionsfähigen Äther durch einen hohen Wert von k_s, so sind die reaktionsfähigen Ester namentlich durch einen hohen Wert von k_a ausgezeichnet. Mit der Erhöhung dieser Koeffizienten läuft häufig auch die Erhöhung des Gliedes k_w parallel. Mitunter nimmt letzteres relativ rascher zu als k_s bzw. k_a, derart, daß in dem Ausdruck für k in (1) selbst in stark saurer bzw. stark alkalischer Lösung das Glied k_w gegenüber den beiden anderen Gliedern überwiegt. Dann liegen Organooxyde vor, deren Hydrolyse auch unkatalysiert, durch Wasser allein, mit großer Geschwindigkeit erfolgt. Hierher gehören vor allem die Carbonsäureanhydride und die Halbacetale, aber auch andere reaktionsfähige Organooxyde. Bei Gegenwart von Wasser ist ihre Reaktion eine Hydrolyse, bei Abwesenheit von Wasser neigen sie zum Verlaufe anderer Reaktionen. Es sind das mehr oder weniger reversible intramolekulare oder intermolekulare Zerfallsreaktionen oder Umlagerungen. Hier einige Beispiele:

$$CH_3CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix} \rightleftarrows CH_3CHO + C_2H_5OH$$

$$CH_3CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OCOCH_3\end{matrix} \rightleftarrows CH_3CHO + CH_3COOC_2H_5$$

[1]) A. Skrabal, Z. Elektrochem. **33** (1927) 322.

$$CH_3CH(OCOCH_3)_2 \rightleftarrows CH_3CHO + (CH_3CO)_2O$$

$$2\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\!\!>O \rightleftarrows (CH_3CO)_2O + (C_6H_5CO)_2O$$

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>O \rightleftarrows \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix}$$

In ihrer allgemeinsten quantitativen Fassung ist die Hydrolyse der Organooxyde eine Vielwegreaktion, denn neben Wasserstoffion (Hydroxoniumion) und Hydroxylion können auch andere „Protongeber" und „Protonnehmer" beschleunigen. Die Hydrolyse ist eine „protolytische Reaktion". Mit der Konstitution der hydrolysierenden Molekel ändern sich die absoluten und die relativen Werte der Koeffizienten aller Reaktionswege, was Problemstellung und Problemlösung sehr erschwert. Einfache, übersichtliche Zusammenhänge zwischen Konstitution und Konfiguration einerseits, Reaktionsgeschwindigkeit andererseits, werden am ehesten dann zu erwarten sein, wenn die Hydrolyse im wesentlichen nur auf einem Reaktionswege erfolgt und die Geschwindigkeit auf diesem Wege von dem Molekülbau des hydrolysierenden Substrates im hohen Maße abhängig ist.

In dieser Hinsicht stehen die Stoffe mit ausgesprochenem Äthercharakter an der Spitze. Einmal ist ihre Hydrolyse so gut wie ausschließlich eine Wasserstoffionkatalyse und daher der Koeffizient k_s allein ein Maß für die Reaktionsfähigkeit des Äthers im Hydrolysevorgang. Des weiteren ist dieser Koeffizient in ganz ungewöhnlicher Weise von der Konstitution des Äthers abhängig. So gilt für den Äthyläther[1]):

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5; \qquad k_s = 1{\cdot}46 \cdot 10^{-11}$$

und sein ungesättigtes Analogon, den Vinyläthyläther[2]):

$$CH_2{:}CH \cdot O \cdot C_2H_5; \qquad k_s = 173,$$

entsprechend einem Unterschiede von 13 Zehnerpotenzen in der Reaktionsfähigkeit bei derselben Temperatur von 25°.

Die rasche Hydrolyse der Enoläther gegenüber der der Alkoholäther ist schon seit langem bekannt[3]), die ersten quantitativen

[1]) A. Skrabal und A. Zahorka, Mh. Chem. **63** (1933) 1. [2]) A. Zahorka und K. Weimann, Mh. Chem. **71** (1938) 229. [3]) J. Wislicenus, Liebigs Ann. Chem. **192** (1878) 119. A. Faworsky, J. prakt. Chem. [2] **37** (1888) 534. L. Knorr, Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 1409.

Messungen sind aber erst aus unserem Institute hervorgegangen. Die vorliegende Arbeit gilt der Erweiterung des quantitativen Materials.

Von besonderem Interesse war das Verhalten des Divinyläthers, der heute unter der Bezeichnung „Vinethen" von der Firma E. Merck in den Handel gebracht wird und als Narkotikum Verwendung findet. Da das Handelspräparat möglicherweise mit einem Stabilisator versetzt ist, haben wir es in der Kolonne in trockener Luft destilliert. Das zu den Messungen verwendete Präparat ging bei 735 mm zwischen 27·5° und 28·0° über.

Die Hydrolyse erfolgt nach der Bruttogleichung:

$$CH_2=CH-O-CH=CH_2+H_2O \rightarrow 2CH_3CH=O,$$

da die Umlagerung des Enols zu Keton mit überragender Geschwindigkeit vor sich geht und somit die Hydrolyse des Äthers zu Enol das Tempo angibt.

Zur Überprüfung dieser Bruttogleichung haben wir zunächst den gebildeten Acetaldehyd nach der Sulfitmethode und mit Rosolsäure als Indikator maßanalytisch bestimmt[1]). Als Katalysator diente sowohl Salzsäure wie Benzolsulfonsäure. Wegen der geringen Wasserlöslichkeit des Äthers wurde ein Zusatz von 15 Volumproz. Alkohol gegeben.

Als Beleg geben wir eine Messung in extenso wieder. Die Konstante k' erster Ordnung ist mit gemeinen Logarithmen berechnet. Die Temperatur aller Messungen ist 25° und Zeiteinheit die Minute. Zur Analyse wurden 20 cm³ Probe mit 5 cm³ neutraler molarer Na_2SO_3 und soviel 0·2 norm. $NaOH$ versetzt, als der vorhandenen Katalysatorsäure entsprach. Sie betrug 0·1 HCl je Liter. Das aus dem Aldehyd und dem Sulfit gebildete $NaOH$ wurde mit Salzsäure titriert. Weil der Äther sehr leicht flüchtig ist, wurde seine Anfangskonzentration aus dem Endtiter ermittelt. In der Tabelle ist $a-x$ die laufende Konzentration des Äthers.

t_2-t_1	cm³ HCl	x	$a-x$	$100\,k'$
—	2·33	0·00589	0·03421	—
5	5·32	0·01345	0·02665	2·17
8	8·33	0·02105	0·01905	1·82
13	11·53	0·02914	0·01096	1·85
20	14·40	0·03640	0·00370	2·36
32	15·53	0·03925	0·00085	2·00
∞	15·86	0·04010	—	—

[1]) Vgl. A. Skrabal und K. H. Mirtl, Z. physik. Chem. 111 (1924) 98.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse aller maßanalytischen Messungen. Die Anfangskonzentration des Äthers war etwa 0·05, der Alkoholgehalt in allen Messungen 15 Volumproz. Unter s steht die Konzentration der Katalysatorsäure, in den beiden ersten Versuchen Salzsäure, in den anderen Benzolsulfonsäure.

Nr.	s	$100\,k'$	k_s
1	0·05	0·97	0·447
2	0·10	2·04	0·470
3	0·05	0·99	0·456
4	0·10	2·12	0·489
5	0·05	1·42	0·654
6	0·10	2·87	0·661

Die Konstanten k' der Versuche Nr. 1 bis 4 wurden mit Hilfe des Endtiters ($t=\infty$) errechnet. Sie zeigen die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Katalysatorkonzentration und damit das Vorliegen einer sauren Verseifung. Dasselbe ergeben die Versuche Nr. 5 und 6. Ihre Koeffizienten k' wurden aber nicht mit Hilfe des Endtiters, sondern unter Heranziehung graphisch interpolierter Werte nach dem Verfahren von E. A. Guggenheim errechnet[1]).

Mit diesen Messungen ist auch qualitativ der Verlauf unserer Reaktion nach der oben angeführten Bruttogleichung erwiesen. Dagegen weichen die nach den beiden Rechenmethoden ermittelten Koeffizienten voneinander ab, auch innerhalb eines Zeitversuches ist die Konstanz keine gute. Der Grund ist in der schon mehrfach erörterten Ungenauigkeit der Analysenmethode gelegen.

Wir haben daher die Reaktion auch dilatometrisch gemessen. Sie ist mit einer derart erheblichen Volumkontraktion verbunden, daß auch verdünnte Ätherlösungen verwendet werden konnten. Alsdann entfällt die Notwendigkeit eines Alkoholzusatzes. Bezüglich des verwendeten Dilatometers sei auf frühere Arbeiten aus unserem Institute verwiesen[2]). Wir geben eine Messung in extenso wieder. Die Ätherkonzentration betrug $a=0{\cdot}03$, Katalysator war 0·1 norm. $C_6H_5SO_3H$. Zwischen den am Dilatometer abgelesenen Volumen v und v' lag ein Zeitintervall von $T=15$ Minuten, der Ablesung v entspricht also die Zeit t, der Ablesung v' die Zeit $t+15$. Die Berechnung von k' erfolgte aus dem Anfang und dem Ende der Geraden, welche in die beobachteten Punkte graphisch hineingelegt wurde.

[1]) E. A. Guggenheim, Philos. Mag. [7] **2** (1926) 538. [2]) R. Leutner, Mh. Chem. **66** (1935) 222.

t	v	v'	$v - v'$	$\log 10(v - v')$
0	3·918	3·328	0·590	0·771
1	3·865	3·302	0·563	0·750
2	3·814	3·278	0·536	0·729
3	3·766	3·255	0·511	0·708
4	3·718	3·232	0·486	0·687
5	3·673	3·209	0·464	0·666
6	3·630	3·188	0·442	0·645
7	3·586	3·166	0·420	0·623
8	3·547	3·147	0·400	0·602
9	3·510	3·127	0·383	0·583
10	3·476	3·107	0·367	0·565
11	3·441	3·093	0·348	0·542
12	3·410	3·078	0·332	0·521
13	3·382	3·064	0·318	0·502
14	3·356	3·053	0·303	0·481

Das Ergebnis aller dilatometrischen Messungen ist das folgende:

Nr.	a	% Alkohol	s	$100\,k'$	k_s
1	0·05	25·0	0·05	0·628	0·289
2	0·05	17·6	0·10	1·520	0·350
3	0·05	17·6	0·05	0·836	0·385
4	0·05	17·6	0·025	0·454	0·418
5	0·05	10·0	0·05	0·930	0·428
6	0·03	0	0·10	2·066	0·476
7	0·03	0	0·05	1·127	0·519

Als Katalysator wurde Benzolsulfonsäure verwendet. Die Geschwindigkeit steigt mit seiner Konzentration etwas weniger als proportional. Alkohol verzögert, und zwar etwas stärker, als der Wasserabnahme entsprechend. Alkohol ist daher ein „langsameres Medium". In den alkoholfreien Lösungen ist im Mittel rund:

$$k_s = 0{\cdot}50.$$

Eine in einer Primär-Sekundärphosphatlösung angestellte Messung ergab nach 24 Stunden keinen merklichen Reaktionsfortschritt. Es liegt somit keine wesentliche Wasserverseifung vor. Der etwas zu geringe Anstieg der Geschwindigkeit mit der Katalysatorsäure kann also nicht auf eine Wasserverseifung zurückgeführt werden, sondern ist sekundärer Natur.

Als einen weiteren Enoläther haben wir α,α'-Dimethylfuran untersucht. Dieser cyclische Äther hydrolysiert nach:

$$(CH{:}C \cdot CH_3)_2O + H_2O \rightarrow (CH_2 \cdot CO \cdot CH_3)_2$$

zu Acetonylaceton, was aus mehrfachen Beobachtungen hervorgeht[1]).

Zur Reinigung des Handelspräparates, namentlich zur Entfernung leicht hydrolysierbarer Beimengungen, wurden 50 g mit 3 cm³ 2 norm. *HCl* durch mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Nachher wurde mit Wasser und *KOH* versetzt, die von den Harzen getrennte ölige Schichte mit *KOH* getrocknet und in der Kolonne im Vakuum fraktioniert. Der bei 85 mm zwischen 33° bis 34° übergegangene Anteil wurde neuerlich fraktioniert und ging bei 77 mm zwischen 34·7° und 35·0° über. Der bei 20 mm bei 78° übergehende Nachlauf der ersten Destillation wurde als Acetonylaceton an dem Schmelzpunkt 138° seines Dioxims identifiziert.

Der Äther ist in Wasser nur wenig löslich, so daß relativ viel Alkohol verwendet werden mußte. Die Hydrolyse erfolgt unter Kontraktion. Als Katalysator wurde *p*-Toluolsulfonsäure verwendet. In dem folgenden Versuch war $s = 0{\cdot}5$, der Alkoholgehalt 25 Volumproz. und die Anfangskonzentration des Äthers ungefähr $a = 0{\cdot}04$.

t	v	$v - v_\infty$	$10^3 k'$
0	2·743	1·233	—
300	2·110	0·600	1·04
360	2·018	0·508	1·20
1230	1·568	0·058	1·08
∞	1·510	0	1·11

Die Berechnung von k' erfolgte nach der Formel

$$(t_2 - t_1) k' = \log (v_1 - v_\infty)/(v_2 - v_\infty).$$

Aus dem Mittelwert von k' ergibt sich $k_s = 5{\cdot}12 \cdot 10^{-3}$. Ein zweiter Zeitversuch mit $s = 0{\cdot}2$, $a = 0{\cdot}015$ und 15 Volumproz. Alkohol ergab $k' = 8{\cdot}47 \cdot 10^{-4}$ und $k_s = 9{\cdot}75 \cdot 10^{-3}$. Extrapoliert man linear auf reinwässerige Lösungen, so ergibt sich aus den beiden Messungen:

$$k_s = 0{\cdot}016,$$

ein Wert, der natürlich nur auf größenordnungsmäßige Richtigkeit Anspruch erheben darf. Daß die Hydrolyse eine saure Verseifung ist, wurde in einem dritten Versuche mit 25% Alkohol, $a = 0{\cdot}04$ und $s = 0{\cdot}2$ erwiesen. Er ergab $k' = 4{\cdot}14 \cdot 10^{-4}$ und $k_s = 4{\cdot}77 \cdot 10^{-3}$ in gehöriger Übereinstimmung mit dem $k_s = 5{\cdot}12 \cdot 10^{-3}$ gleichen Alkoholgehaltes.

[1]) F. Dietrich und C. Paal, Ber. dtsch. chem. Ges. **20** (1887) 1085. D. M. Young und C. F. H. Allen, Organ. Syntheses **16** (1936) 25 nach Chem. Zbl. **1936** II, 2133.

Im vorliegenden Falle des Dimethylfurans haben wir auf die Berechnung der Reaktion nach GUGGENHEIM aus zwei Gründen verzichten müssen. Einmal ist die Kontraktion derart gering, daß nur wenige Ablesungen gemacht werden konnten, dann war mit unseren Einrichtungen eine gehörige Temperaturkonstanz auf mehrere Tage hinaus nicht zu erzielen. Wir haben daher vor jeder Ablesung die gewünschte „Beckmanntemperatur" künstlich herbeiführen müssen, was die Einhaltung bestimmter Zeitintervalle, die nach obiger Methode gefordert wird, unmöglich machte.

Wir haben auch das Furan untersucht, das sehr langsam hydrolysiert. Bei solchen Äthern ist es wesentlich, daß sie von etwaigen, rascher hydrolysierenden Verunreinigungen befreit werden, weil letztere eine Hydrolysegeschwindigkeit vortäuschen würden, die dem Hauptbestandteile des Substrates gar nicht zukommt. Der einfachste und nächstliegende Weg ist der, daß man das Rohpräparat einer teilweisen Hydrolyse unterwirft[1]). Wir haben 15 g des Handelspräparates (Kahlbaum) mit 7 cm^3 0·5 norm. *HCl* im Bombenrohr unter häufigem Durchschütteln durch mehrere Stunden auf 80° bis 90° erhitzt, wobei starke Braunfärbung durch Verharzung statthatte, das Furan von der wässerigen Schicht abgetrennt, mit Pottaschelösung gewaschen, mit *KOH* getrocknet und in der Kolonne destilliert. Die Hauptfraktion ging bei 733 mm zwischen 30·1° und 30·6° über. Mit diesem gereinigten Furan haben wir einen Dilatometerversuch mit $a = 0{\cdot}1$, $s = 0{\cdot}5$ (*p*-Toluolsulfonsäure) und 10 Volumproz. Alkohol angesetzt. Selbst nach einem Zeitraum von 10 Tagen zeigte sich keine Veränderung des Dilatometerstandes. Da nicht angenommen werden kann, daß die Hydrolyse dieses esocyclischen Äthers ohne merkliche Volumveränderung vor sich geht, muß die Hydrolysegeschwindigkeit des Furans sehr gering sein. Die gleiche Feststellung konnten wir auch beim Furfurol machen.

Die rasche Hydrolyse des Dimethylfurans gegenüber der des Furans steht im Einklang mit den bisherigen Erfahrungen bei der Ätherhydrolyse, wonach letztere um so rascher verläuft, je weitgehender die den Äthersauerstoff tragenden Kohlenstoffatome carbiert sind[2]). Im Dimethylfuran sind die beiden, an den Äthersauerstoff gebundenen Kohlenstoffatome vollständig carbiert, im Furan haben sie noch je ein Wasserstoffatom. Es stand daher zu erwarten, daß ersterer Äther rascher hydrolysiert als letzterer. Daß aber der Unterschied in der Hydrolysegeschwindigkeit ein derart gewaltiger ist, hängt damit zusammen, daß letztere bei den Äthern weit mehr differenziert ist als bei den anderen Organooxyden.

---

[1]) A. SKRABAL und A. ZAHORKA, Mh. Chem. **63** (1933) 1. [2]) A. SKRABAL und K. H. MIRTL, Z. physik. Chem. **111** (1924) 98 bes. 104. Vgl. auch A. ELTEKOW, Ber. dtsch. chem. Ges. **16** (1883) 395 und den Bericht von G. WAGNER in Ber. dtsch. chem. Ges. **10** (1877) 704.

Im Anschluß an das Furan haben wir auch zwei esocyclische gesättigte Äther gemessen, die sich von dem Äthylenglykol herleiten. Zunächst das Äthylenoxyd. Infolge seiner leichten Löslichkeit und der starken Kontraktion während der Hydrolyse ist es für die dilatometrische Methode eine Idealsubstanz. Das von uns verwendete Präparat wurde der Vorlesungssammlung entnommen und destilliert. Die Hauptmenge ging bei 730 mm zwischen 12° und 15° über. Zur Bereitung der Reaktionsgemische wurde der Äther in eiskaltem Wasser gelöst und die entsprechende Menge dieser Lösung nachträglich auf die Thermostatentemperatur gebracht. Die Messungen wurden nach der Methode von GUGGENHEIM angestellt und berechnet. Wir geben nur die Resultate wieder. Als Katalysator diente Benzolsulfonsäure.

a	s	$100\,k'$	k_s
0·16	0·1	1·99	0·459
0·05	0·1	2·27	0·523
0·03	0·05	1·15	0·530
0·03	0·05	1·29	0·594

Die Länge der Kapillare reichte nicht aus, um die Reaktion über ihren ganzen Meßbereich zu verfolgen. Bei dem Versuche mit $a = 0{\cdot}03$ wurde nach Beendigung des ersten Teiles der Reaktion die Lösung noch einmal in die Kapillare aufsteigen gelassen und nach einstündigem Zuwarten der restliche Reaktionsteil gemessen ($k' = 1{\cdot}29 \cdot 10^{-2}$). Als Mittel aus den ersten drei Messungen folgt:

$$k_s = 0{\cdot}504.$$

Die Hydrolyse des Äthylenoxyds haben I. N. BRÖNSTED, MARY KILPATRICK und MARTIN KILPATRICK[1]) in einer Präzisionsarbeit gemessen. Die Genauigkeit unserer Versuche reicht an die dieser Messungen nicht heran. Leider haben die genannten Autoren bei 20° gearbeitet, so daß wir ihre Messungen für Vergleichszwecke nicht verwenden können. Die ganz überwiegende Mehrzahl aller Hydrolysendaten bezieht sich auf 25° als Normaltemperatur, und das gilt für die kinetischen Messungen im allgemeinen. Wir haben daher nicht unterlassen können, das Äthylenoxyd neuerlich, und zwar bei 25° zu messen.

[1]) I. N. BRÖNSTED, M. und M. KILPATRICK, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 428. Über den Verlauf der Hydrolyse in konzentrierten Lösungen siehe C. MATIGNON, H. MOUREU und M. DODÉ, Bull. Soc. chim. France [5] **1** (1934) 1308.

Aus den genauen Messungen von BRÖNSTED und den beiden KILPATRICK geht hervor, daß das Äthylenoxyd einer merklichen Wasserverseifung, aber keiner alkalischen Verseifung unterliegt. Durch Elektrolyte wird die saure Verseifung beschleunigt. Ist c die Konzentration der 1-1-wertigen Elektrolyte, so gilt für 20° in unseren Einheiten $k_s = 0{\cdot}3203 + 0{\cdot}276c$ und $k_w = 2{\cdot}16 \cdot 10^{-5}$. Als Katalysator diente Perchlorsäure.

Die ersten Messungen an den Methylenoxyden führen auf L. SMITH, G. WODE und T. WIDHE[1]) zurück. Diese Forscher arbeiteten nach analytischen Methoden. Für das Äthylenoxyd fanden sie bei 25° und mit Perchlorsäure als Katalysator $k_s = 0{\cdot}53$ und mit Salpetersäure $k_s = 0{\cdot}48$. Die Koeffizienten stimmen mit unseren gut überein. Dieselben Autoren haben auch den 4-Ring des Trimethylenoxyds untersucht. Mit Schwefelsäure als Katalysator wurde im Mittel rund $k_s = 0{\cdot}060$ für 25° gefunden. Eine Wasserverseifung war bei letzterem Äther auch bei 100° nicht festzustellen.

Schließlich haben wir noch das Dioxan geprüft. Bei seiner Untersuchung ist besondere Vorsicht geboten, denn, wie wiederholt nachgewiesen wurde, ist das Dioxan durch sein Isomeres, das rasch hydrolysierende Acetal des Äthylenglykols, verunreinigt, in das es sich spontan umlagern soll[2]). Ein derart verunreinigtes Dioxan müßte im Dilatometer die erhebliche Hydrolysegeschwindigkeit des Acetals ergeben. Bei dilatometrischen Messungen ist es daher unerläßliche Voraussetzung, daß man sich über die Natur des gemessenen Vorganges Gewißheit verschafft, ferner, daß man von reinen Präparaten ausgeht, die frei von rascher reagierenden Verunreinigungen sind. Wir haben ein Präparat der I. G. Farbenindustrie verwendet und nach E. EIGENBERGER[3]) gereinigt. Das schließlich über Natrium-Kalium getrocknete Präparat ging bei 171 mm zwischen 59° und 60° über. Das durch Eiswasserkühlung erstarrte Destillat schmolz bei 11·0° bis 11·1°. Es wurde sofort verwendet und zeigte im Einschmelzdilatometer auch nach mehreren Tagen keine Volumänderung. Der 6-Ring des Dioxans ist also sehr stabil.

Die Tabelle „Hydrolysegeschwindigkeit der Äther" zeigt den weiten Bereich dieser Geschwindigkeit. Er erstreckt sich vorläufig über 16 Zehnerpotenzen. Die mit G bezeichneten Messungen sind aus dem Grazer Institute, die mit P bezeichneten aus der Schule M. H. PALOMAA[4]). Bei den Äthern, die von mehreren Autoren ge-

[1]) L. SMITH, G. WODE und T. WIDHE, Z. physik. Chem. **130** (1927) 154. Vgl. auch G. WODE, Svensk kem. Tidskr. **40** (1928) 221. [2]) W. A. ROTH und INGRID MEYER, Z. Elektrochem. **39** (1933) 35; **41** (1935) 229. Vgl. dagegen A. SIMON und F. FEHÉR, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 214. [3]) E. EIGENBERGER, J. prakt. Chem. [2] **130** (1931) 75. [4]) M. H. PALOMAA und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 305, 468; **67** (1934) 424; **71** (1938) 480. Hier auch die weitere Literatur.

Die Hydrolysegeschwindigkeit der Äther.

	Formel des Äthers	Gruppenkonstante k_s^1 (25°)
G	$(C_2H_5)_2O$	0·0000000000146
„	$[(CH_3)_2CH]_2O$	0·000000000659
„	$(CH_2{:}CH)_2O$	0·50
„	$(CH_3)_2CH \cdot O \cdot C_2H_5$	0·000000000150
„	$CH_2{:}CH \cdot O \cdot C_2H_5$	173
„	$(CH_2)_2O$	0·50
S	$(CH_2)_3O$	0·060
G	$(CH{:}C \cdot CH_3)_2O$	0·016
„	$(CH_2O)_3$	0·00000053
„	$(CH_3CHO)_3$	0·00273
„	$CH_2(OCH_3)_2$	0·00076
„	$CH_2(OC_2H_5)_2$	0·0061
„	$CH_2[O(CH_2)_2CH_3]_2$	0·0072
„	$CH_2[O(CH_2)_3CH_3]_2$	0·0072
„	$CH_2[OCH(CH_3)_2]_2$	0·036
P	$CH_2[O(CH_2)_2OCH_3]_2$	0·000435
„	$CH_2[O(CH_2)_2OC_2H_5]_2$	0·000437
G	$CH_3CH(OCH_3)_2$	8·5
„	$CH_3CH(OC_2H_5)_2$	34
P	$C_2H_5OCH_2CH(OC_2H_5)_2$	0·057
„	$HO(CH_2)_2OCH_2CH(OC_2H_5)_2$	0·044
„	$CH_3O(CH_2)_2OCH_2CH(OC_2H_5)_2$	0·046
G	$(CH_3)_2C(OCH_3)_2$	18500
„	$(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$	67500
„	$(CH_2O)_2CH_2$	0·00010
„	$(CH_2O)_2CHCH_3$	0·39
„	$(CH_2O)_2C(CH_3)_2$	4·37
„	$CH_2(CH_2O)_2CH_2$	0·0000265
„	$CH_2(CH_2O)_2CHCH_3$	0·065
„	$(CH_2CH_2O)_2CHCH_3$	0·011
„	$[(CH_3)_2CO]_2CH_2$	0·0000265
„	$[(CH_3)_2CO]_2CHCH_3$	0·0208
„	$[(CH_3)_2CO]_2C(CH_3)_2$	0·0060
„	$C[(CH_2O)_2CH_2]_2$	0·00000049
„	$C[(CH_2O)_2CHCH_3]_2$	0·00305
„	$C[(CH_2O)_2CHCH_2CH_3]_2$	0·00515
„	$C[(CH_2O)_2CHCH(CH_3)_2]_2$	0·00222
„	$C[(CH_2O)_2C(CH_3)_2]_2$	5·2
„	$HC(OC_2H_5)_3$	23400
„	$CH_3C(OC_2H_5)_3$	333000
„	$C(OC_2H_5)_4$	3000

messen wurden, ist ein Mittelwert angegeben. Weil verschiedenwertige Äther verglichen werden sollen, sind in der Tabelle die auf einen Äthersauerstoff reduzierten Gruppenkonstanten k_s^1 angeführt. Von den mehrwertigen Äthern wurden nur jene aufgenommen, deren Äthersauerstoffatome, an welchen die Hydrolyse statthat, identisch sind, weil nur bei diesen die Hydrolyse auf einer Reaktionsbahn verläuft. Ein solcher zweiwertiger Äther ist z. B. das Formal des 1,3-Propylenglykol, das nach einer Reaktion zu dem entsprechenden Halbacetal verseift. Dagegen gibt das isomere Formal des 1,2-Propylenglykol in einer Nebenwirkung zwei isomere Halbacetale. Das gemessene k_s ist die Summe zweier verschiedener Koeffizienten. Von den Äthern mit ungleichen Sauerstoffatomen konnten aber solche auch aufgenommen werden, bei welchen die allein in Reaktion tretenden Sauerstoffatome identisch sind. Ein Beispiel ist das Acetal des Äthoxyacetaldehyds $C_2H_5OCH_2CH(OC_2H_5)_2$. Die Verseifung hat hier ausschließlich an den beiden identischen Acetalsauerstoffen statt, die dritte Ätherbindung bleibt intakt, genauer gesagt, sie reagiert gegenüber der Acetalverseifung verschwindend langsam. Das durch 2 dividierte k_s dieses Äthers ist somit das angegebene k_s^1 der Tabelle.

In chemischer Hinsicht sind die Stoffe der Tabelle, obwohl sie alle Äthercharakter haben, sehr verschieden. Zunächst stehen fünf einfache Äther, drei Reinäther und zwei Mischäther. Die ihnen zugrunde liegenden Alkohole sind primäre, sekundäre und Enole. Dann folgen drei esocyclische Äther, die inneren Äther von Glykolen, das Äthylenoxyd, Trimethylenoxyd (L. Smith) und das Dimethylfuran, der innere Äther eines Dienols. Diese Gruppe wird abgeschlossen durch die cyclischen Trimeren des Formaldehyds und Acetaldehyds. Ihre 6-Ringe weisen drei Äthersauerstoffe auf.

Dann kommen sieben Formale verschiedener Alkohole, darunter solcher, die alkoxyliert sind, und fünf Acetale des Acetaldehyds des Methanols und Äthanols, drei von ihnen sind im Aldehydrest alkoxyliert. Den Abschluß dieser Gruppe bilden die rasch hydrolysierenden Ketale, und zwar das Methyl- und das Äthylacetonal.

Nun folgen die neun Acetale und Ketale von Diolen. Letztere sind entweder diprimär, wie die Methylenglykole, oder ditertiär, wie das Pinakon. Diese Gruppe wird abgeschlossen durch die fünf Acetale und Ketale des vierwertigen Alkohols Pentaerythrit (Formal, Acetal, Propional, Isobutyral und Acetonal).

Den Abschluß der ganzen Tabelle bilden die drei alkylierten Orthocarbonsäuren. Sie führen letzteren Namen mit Unrecht, denn sie sind keine Säuren, sondern Geminole. Demgemäß haben ihre Alkylderivate Äthercharakter, und nicht Estercharakter, wie es der Fall sein müßte, wenn sie Säuren wären. Diese Äther zeigen nicht nur sehr rasche Hydrolyse, sondern sie sind auch ansonst sehr reaktionsfähige Stoffe.

Von den Äthern der Tabelle heben sich drei insofern heraus, als bei ihnen „Wasserverseifung" nachgewiesen werden konnte. Es sind dies das Äthylenoxyd und die zwei zum Schluß der Tabelle angeführten Äther. Mit Verfeinerung der Meßmethoden wird sich auch noch bei weiteren Äthern eine merkliche Wasserverseifung feststellen lassen.

Aus der Tabelle lassen sich mannigfache Zusammenhänge zwischen Hydrolysegeschwindigkeit und Konstitution der Äther herauslesen. Wir verweisen diesbezüglich auf die Arbeiten aus unserem Institute und dem Laboratorium von M. H. Palomaa. Neue Gesichtspunkte liefert das Verhalten der Enoläther.

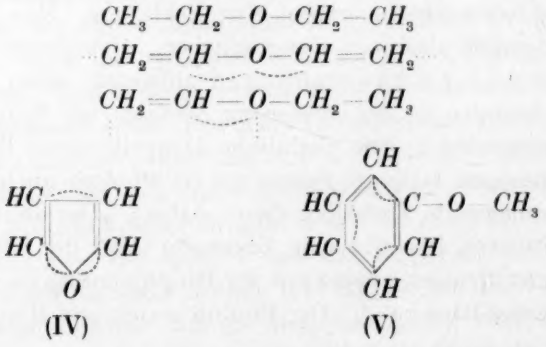
Aus den bisherigen Untersuchungen über die einfachen Äther vom Typus $R-O-R'$ haben wir geschlossen, daß die Hydrolysegeschwindigkeit der Mischäther zwischen dem arithmetischen und dem geometrischen Mittel aus den Geschwindigkeiten der beiden Reinäther liegen soll. Wir haben daher erwartet, daß die Konstante k_s des Divinyläthers größer als die des Vinyläthyläthers 173 herauskommen müßte. Zu unserer Überraschung haben wir aber den viel kleineren Wert 0·50 gefunden.

Dieser Sachverhalt verlangt eine Erklärung. Nun wurde schon vorher gefunden, daß von der einfachen „Grundregel der Acetalhydrolyse" $k = k_0 p\, q$ Abweichungen auftreten, wenn von den gestreckten Acetalen zu den cyclischen Acetalen mit Ringspannung übergegangen wird[1]). Die olefinische Doppelbindung der Enoläther und die durch sie bedingte Spannung ist offenbar auch die Ursache für das abweichende Verhalten dieser Äther. „Der an der Fähigkeit zur konstitutiven Beeinflussung beurteilte Grad der Ungesättigtheit von Kohlenstoffringen nimmt mit der Ringspannung bis zum Höchstwert im Zweier-Ring zu"[2]). Der Einfluß gespannter Ringe liegt somit

[1]) R. Leutner, Mh. Chem. **66** (1935) 222. [2]) K. W. F. Kohlrausch und R. Skrabal, Mh. Chem. **70** (1937) 377.

in derselben Richtung wie der einer Doppelbindung. Der Dreier- und der Vierer-Ring der beiden Methylenoxyde hydrolysieren ähnlich rasch wie die Enoläther. Warum aber hydrolysiert der Vinyläthyläther sovielmal rascher als der Divinyläther oder gar das Furan?

Eine Antwort auf diese Frage gibt bereits die ältere chemische Konstitutionslehre und ihr Ausbau durch die Theorie der Partialvalenzen. Der gesättigte Äther (I) ist spannungsfrei und sehr stabil, seine Hydrolysegeschwindigkeit ungeheuer klein. Der ungesättigte Äther (II) hat Spannung, seine freien Partialvalenzen sitzen an den endständigen Kohlenstoffatomen, die vom Äthersauerstoff entfernt sind und daher die Hydrolyse entsprechend wenig beeinflussen. Die beiden anderen Partialvalenzen binden sich an den Äthersauerstoff. Der Äther (II) wird daher sehr viel rascher hydrolysieren als der gesättigte Äther (I), aber wesentlich langsamer als der ungesättigte Äther (III), der am Äthersauerstoff eine freie Partialvalenz trägt. Letztere ist augenscheinlich die Hauptursache des raschen Zerfalls des Vinyläthyläthers. Im Furan (IV) sind die freien Partialvalenzen am Kohlenstoff in (II) ringgeschlossen, und daher hydrolysiert der Äther (IV) ganz bedeutend langsamer als der Äther (II). Selbst wenn die Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Carbierung beider α-Kohlenstoffatome gewaltig erhöht wird, hydrolysiert das Dimethylfuran noch immer merklich langsamer als der Divinyläther (II). Endlich haben wir in dem aromatischen Anisol (V) eine Verbindung vor uns, deren Äthersauerstoff auch keine gebundenen Partialvalenzen mehr aufweist und deren Stabilität an die des gesättigten Äthers (I) heranreicht[1]).



(IV) (V)

[1]) Die Aryläther sind bisher auf ihre Hydrolysegeschwindigkeit quantitativ noch nicht untersucht worden. Nach L. Knorr, Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906)

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangen wir, wenn wir an unsere Äther die „Spaltungsregel" in ihrem Zusammenhang mit quantenchemischen Theorien und Beobachtungen an den RAMAN-Spektren anlegen[1]). Bei dem Äther (III) tritt Auflockerung an der Bindestelle $O—CH_2$ ein, bei den Äthern (II) und namentlich (IV) und (V) heben sich Verfestigung und Auflockerung gegenseitig mehr oder weniger auf.

Das Ziel unserer Untersuchungen ist die Aufdeckung des Zusammenhanges zwischen „Molekülbau und Reaktionsgeschwindigkeit". In Verfolgung dieses Zieles stoßen wir auf eine unendliche Mannigfaltigkeit, und unsere nächste Aufgabe kann es daher nur sein, durch diese Mannigfaltigkeit einen Querschnitt zu führen. Aus der Unzahl der chemischen Reaktionen heben wir einen Typus heraus: Die Hydrolyse der Organooxyde. Sie ist in hohem Maße vom Medium abhängig. Wir beschränken uns daher weiter auf ein Medium, auf die Hydrolyse in wässeriger Lösung. Letztere ist im allgemeinen eine multiple Katalyse, d. h. die Reaktion erfolgt auf vielen Reaktionswegen. Mit dem Molekülbau ändern sich nicht nur die absoluten, sondern auch die relativen Werte der Koeffizienten auf den einzelnen Reaktionswegen. Wir greifen daher neuerlich zur Vereinfachung der Aufgabe aus der Gruppe der Organooxyde jene heraus, die nur auf einem, oder so gut wie nur auf einem Reaktionswege reagieren. Es sind dies die Äther, die im wesentlichen nur saure Hydrolyse zeigen. Ein Maß für letzteres ist die Gruppenkonstante k_s^1. Sie ist noch von der Temperatur abhängig. Wir wählen als Normaltemperatur 25°, die konventionelle Temperatur, weil bei ihr die Mehrzahl aller Gleichgewichte und Geschwindigkeiten in Lösungen gemessen wurde. Unsere Tabelle repräsentiert alsdann den obenerwähnten Querschnitt, den wir durch die unendliche Mannigfaltigkeit geführt haben.

Was die Wahl gerade dieses Querschnittes anlangt, so ist die Wahl des Substrates — der Äther — nach dem Gesagten gehörig

1409, sind die Phenoläther durch große Beständigkeit gekennzeichnet. Von LUDWIG KNORR stammt auch die Bezeichnung „Enoläther". Leider ist sie, wie viele andere Bezeichnungsweisen der Chemie, mehrdeutig, denn es kann darunter sowohl der Äther eines Enols als auch ein Stoff gemeint sein, der Enol und Äther ist.

[1]) Vgl O. SCHMIDT, Z. Elektrochem. **43** (1937) 238, 853. TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. **43** (1937) 667. E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. **43** (1937) 752, 827. K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SKRABAL, Z. Elektrochem. **43** (1937) 282 und Mh. Chem. **70** (1937) 377. In diesen Arbeiten auch die Hinweise auf weitere Literatur.

motiviert. Auch die Wahl des Mediums ist berechtigt, denn es ist am nächstliegenden, die Hydrolyse, die Reaktion mit Wasser, im reinen Wasser zu verfolgen. Bedenken können dagegen hinsichtlich der Wahl der Temperatur geltend gemacht werden. Das k_s^1 ist von der Temperatur nicht nur sehr stark[1]), sondern bei den einzelnen Äthern auch in verschiedenem Grade abhängig, so daß sich mit der Veränderung der Temperatur nicht nur die absoluten, sondern auch die relativen Werte der Koeffizienten der einzelnen Äther verschieben. Je nach der Wahl der Temperatur ist das Bild ein anderes.

Es sind verschiedene Überlegungen denkbar, um aus diesem Dilemma herauszukommen.

Einmal können wir an ausgezeichnete Temperaturen denken, an Temperaturen, die sich vor allen anderen herausheben. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit nimmt nach allen bisherigen Erfahrungen mit zunehmender Temperatur ab, um sich allmählich einem Grenzwert zu nähern, von wo ab die Geschwindigkeit von der Temperatur unabhängig oder nahezu unabhängig und also konstant ist. Auf der anderen Seite ist der absolute Nullpunkt eine ausgezeichnete Temperatur. Sowohl die Wahl sehr hoher, als auch die sehr tiefer Temperaturen würde aber Extrapolationen erfordern, die derart gewagt sind, daß dieser Weg, wenigstens dermalen, nicht gangbar ist.

Ein gangbarer Weg ist der, daß wir die Reaktionsgeschwindigkeit als Temperaturfunktion aufzeigen und die Konstanten dieser Funktion als ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit hinstellen.

Eine solche Funktion ist die vielbenutzte Gleichung von S. Arrhenius:

$$\ln k = -A/T + J \qquad (1)$$

bzw.:

$$k = a\, e^{-q/RT} \qquad (2)$$

wo $q = AR$ und $\ln a = J$ gesetzt ist. Für die Konstanten der Gleichungen (1) und (2) sind verschiedene Namen gebräuchlich. In der Regel wird q als die „Aktivierungswärme" oder „Aktivierungsenergie" und a als die „Aktionskonstante" bezeichnet. W. Hückel[2]) hat den Vorschlag gemacht, die Reaktionsgeschwindig-

[1]) Nach unseren Messungen und namentlich denen von Palomaa ist die starke Temperaturabhängigkeit geradezu ein Charakteristikum der Ätherhydrolyse.

[2]) W. Hückel, Ber. dtsch. chem. Ges. (A) **67** (1934) 129. Vgl. auch W. Hückel und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **533** (1937) 128.

keit durch q und α zu kennzeichnen. Letzteren Größen und damit der ARRHENIUSschen Gleichung wird ein bestimmter Sinn zugelegt.

Die ARRHENIUSsche Gleichung hat den Nachteil, daß ihre „Konstanten" über einigermaßen weitere Temperaturgebiete sehr häufig nicht mehr konstant, sondern „Temperaturfunktionen" sind.

Alsdann kann man sich in der Weise helfen, daß man an Stelle der zweikonstantigen Formel von ARRHENIUS die dreikonstantige von J. H. VAN 'T HOFF:

$$\ln k = -A/T + CT + J \tag{3}$$

oder die von D. M. KOOIJ:

$$\ln k = -A/T + B \ln T + J \tag{4}$$

heranzieht. Nach ihnen läßt sich das k auch über einen weiten Bereich der Temperatur genau darstellen, sie haben aber den Nachteil, daß sie empirische Gleichungen sind.

Es war daher ein guter Gedanke von HÜCKEL, die Reaktionsgeschwindigkeit durch die mit der Temperatur veränderlichen Größen q und α der ARRHENIUSschen Gleichung darzustellen. In Verfolgung dieses Gedankens hat aber HÜCKEL Überlegungen und Rechnungen angestellt, die zum Widerspruch reizen. Letzterer blieb auch nicht aus, was aus der zwischen W. HÜCKEL[1]) und W. BRENSCHEDE[2]) geführten Polemik hervorgeht.

In dieser Polemik stehen wir auf der Seite von BRENSCHEDE. Sie war aber insofern überflüssig, als die Aufgabe, die vornächst eine rein mathematische ist, von dem einen von uns schon im Jahre 1933 gelöst wurde[3]). Die Lösung sei kurz wiedergegeben.

Angenommen, die Konstante k genüge der Beziehung (3) von VAN 'T HOFF, dann sind A und J nach (1) Temperaturvariable und keine Konstanten mehr. Wir wollen daher für (1) schreiben:

$$\ln k = -\frac{\mathfrak{A}}{T} + \mathfrak{B}, \tag{5}$$

wo $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ Temperaturfunktionen sind, die sich aber mit der Temperatur weniger ändern mögen als $\ln k$. Dagegen sind A, C, J in (3) Konstante. Differenzieren wir letztere Gleichung, so erhalten wir:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + C$$

[1]) W. HÜCKEL, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 113; **180** (1937) 139; **181** (1937) 239. [2]) W. BRENSCHEDE, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 457; **180** (1937) 403; **181** (1937) 243. [3]) A. SKRABAL, Mh. Chem. **63** (1933) 23. Über ein Erratum siehe bei A. SKRABAL und Mitarbeitern, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 180, Fußnote.

und analog aus (5):

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\mathfrak{A}}{T^2},$$

weil wir $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ annähernd konstant setzen dürfen.

Eliminieren wir aus letzteren Gleichungen den Differentialquotienten und aus (3) und (5) $\ln k$, so erhalten wir zwei Gleichungen, aus welchen sich für die Temperaturveränderlichen $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ in (5) berechnet:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{A} &= A + CT^2 \\ \mathfrak{B} &= J + 2CT \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Gehen wir mit diesem $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ in die Gleichung (5), so erhalten wir die Gleichung (3), welche die experimentellen Ergebnisse richtig wiedergibt. Wie die Gleichung (3), so sind auch die Beziehung in (6) empirisch. Aus (6) folgt für die Aktivierungsenergie q und die Aktionskonstante α:

$$\left.\begin{aligned} q &= (A + CT^2)R \\ \ln \alpha &= J + 2CT \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

In analoger Weise folgt aus der Gleichung (4) von Kooij:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{A} &= A + BT \\ \mathfrak{B} &= B + B \ln T + J \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

bzw.:

$$\left.\begin{aligned} q &= (A + BT)R \\ \ln \alpha &= B + B \ln T + J \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Die Rechnung sei an der Hydrolyse des Äthyläthers als Beispiel durchgeführt. Die Messungen ergaben folgende Werte von $k_z = k$ bei vier Temperaturen:

T	338	348	358	368
$10^6 k$	0·0435	0·200	0·776	2·63
$-\log k$	7·3615	6·6990	6·1101	5·5800

Aus zwei Wertepaaren von k und T berechnet sich nach:

$$\ln k = -q/RT + \ln \alpha$$

für die „Konstanten" der Arrheniusschen Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} q &= \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \\ \ln \alpha &= \frac{T_2 \ln k_2 - T_1 \ln k_1}{T_2 - T_1} \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Hiernach ergibt sich — wenn wir die Kilogrammkalorie als Einheit wählen — für zwei aufeinander folgende Temperaturen:

$T_2 - T_1$	348—338	358—348	368—358
q	35·6	33·5	31·9
$\ln \alpha$	36·15	33·16	30·85

Beide Konstanten der Gleichung (2) sind von der Konstanz weit entfernt, indem sie mit zunehmender Temperatur stark abnehmen.

Die nach (10) aus zwei Werten von T und k berechneten „Konstanten" können wir sinngemäß als die zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 ermittelten „integralen Aktivierungswärmen" bzw. „integralen Aktionskonstanten" bezeichnen. Gefragt ist nach den für einen „Temperaturpunkt" geltenden Größen, die wir als die „differentialen" bezeichnen können. Sie lassen sich berechnen, wenn eine genaue Temperaturfunktion der Geschwindigkeit bekannt ist. Eine solche ist die Gleichung von VAN 'T HOFF:

$$\log k = -\frac{14535}{T} - 0{\cdot}057476\,T + 55{\cdot}069\,.$$

Aus ihr berechnen sich nach (7) folgende differentialen Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten:

T	338	348	358	368
q	36·4	34·6	32·7	30·8
$\ln \alpha$	37·34	34·69	32·04	29·39
$\log \alpha$	16·22	15·07	13·91	12·76

Die „Konstanten" q und α sind somit weniger konstant als die „Konstante" k der Geschwindigkeit. Wenn sich letztere mit der Temperatur um 1·78 Zehnerpotenzen ändert, variiert die Aktionskonstante um 3·46 Zehnerpotenzen. Indem wir das temperaturveränderliche k durch die Größen q und α darstellen, gelangen wir vom Regen in die Traufe, weil diese Größen nach obigem noch stärker temperaturveränderlich sein können. Die bessere Konstanz von q und α bei HÜCKEL ist nicht zuletzt darauf zurückzuführen, daß die von ihm untersuchten Reaktionen ihrer Geschwindigkeit nach von der Temperatur relativ wenig abhängig sind. Alsdann nähern sich q und α den Grenzwerten $q = 0$ und $\alpha = k = \text{const}$. Umgekehrt steht zu erwarten, daß bei starker Temperaturveränderlichkeit von k auch q und α mit der Temperatur stark variieren. Nach der „Parameterregel"[1]) ist von zwei analogen und also vergleichbaren Reaktionen

[1]) A. SKRABAL, Mh. Chem. **37** (1916) 495.

die langsamere in der Regel stärker temperaturabhängig. So berechnet sich nach (3) und (7) für die Hydrolyse des Paraldehyds:

T	288	298	308
$-\log k$	2·79	2·09	1·48
$\log \alpha$	19·30	17·40	15·51

und für die analoge Reaktion des Triformaldehyds:

T	308	318	328
$-\log k$	4·93	4·21	3·62
$\log \alpha$	19·24	16·61	13·78

Während in den betreffenden Temperaturintervallen von 20° der Koeffizient k bei beiden Aldehydtrimeren um nur 1·31 Zehnerpotenzen ansteigt, variiert das α des rascheren Paraldehyds um 3·79, das des viel langsameren Triforms um 5·46 Zehnerpotenzen.

Der an sich gute Gedanke von W. Hückel, an Stelle von k die „Konstanten" α und q für die Zwecke des Studiums des Zusammenhanges zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Molekülbau heranzuziehen, scheitert also an der Gewalt der experimentellen Tatsachen.

Schließlich wäre zu sagen, daß wir im allgemeinen die Geschwindigkeiten von Bruttoreaktionen messen, während sich unsere Studien auf die Koeffizienten der Urreaktionen zu erstrecken hätten. Nur dann messen wir mit der Bruttoreaktion eine Urreaktion, wenn der erste Teilvorgang allein geschwindigkeitsbestimmend ist. Nach dem dermaligen Stand unseres Könnens und Wissens vermögen wir aber letzteres mit einiger Sicherheit kaum festzustellen.

Über die Aktivierung von passivem Chrom.

(Bemerkung zu der Abhandlung zur Passivität des Chroms VI. von Erich Müller.)

Von

W. J. Müller.

(Eingegangen am 26. 2. 38.)

„Es wird gezeigt, daß die von E. Müller vorgeschlagene Theorie der Aktivierung des Chroms mit der sicher festgestellten Tatsache, daß alle unedlen Metalle in der Luft mit einer Oxydschicht bedeckt sind, nicht in Einklang zu bringen ist, und daß die ‚Porentheorie der Passivität' von W. J. Müller (Bedeckungstheorie) entgegen den Behauptungen von E. Müller sehr wohl imstande ist, die Erscheinungen qualitativ restlos und einwandfrei zu erklären."

In seiner Abhandlung[1]) lehnt Erich Müller die von mir mit zahlreichen Mitarbeitern entwickelte Bedeckungungstheorie der Passivität rundweg ab und glaubt sie durch eine neue Theorie ersetzen zu sollen.

Im nachstehenden gebe ich zunächst zum Zwecke des Vergleiches eine Nebeneinanderstellung der theoretischen Grundlagen der Anschauungen von Erich Müller und denen meiner Bedeckungspassivität.

Grundvorstellung von Erich Müller.

An der idealen Oberfläche reinen Chroms kann sich das Gleichgewicht unter wässerigen Säurelösungen nicht einstellen, es kann das Metall nicht elektromotorisch betätigen. Denn dazu gehört die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht, die verlangt, daß das Dielektrikum, das Wasser, hinter die Oberflächenatome gelangt, was wegen der Dichte des Metalles nicht ohne weiteres möglich ist. Vielmehr müssen zu dem Ende die Oberflächenatome gelockert werden.

Grundvorstellung von W. J. Müller.

An der Oberfläche jedes reinen, also von keiner Schicht bedeckten Metalles, stellt sich in allen Fällen, wo das Potential unedler ist als das Luftpotential, an unangreifbaren Elektroden etwa $+0{\cdot}7$ ein Potential ein, welches dem Nernstschen Potential entspricht, wobei also eine Aktivierung des Metalles durch den Elektrolyten nicht notwendig ist.

Ist das Metall von einer Oxyd- oder beliebigen Deckschicht bedeckt, so zeigt das Metall ein edleres Potential e', das durch die Gleichung

[1]) E. Müller, Z. physik. Chem. (A) **181** (1927) 89.

Dieses gelingt mit Sicherheit, wenn man dem Chrom negative Ladungen zuführt, wodurch H^+-Ionen zu atomarem Wasserstoff entladen werden, indessen nur dann, wenn letzterer einen solchen Druck bzw. eine solche Konzentration erreicht, daß er zwischen die Oberflächenatome einzudringen und sie eben dadurch zu lockern vermag (Aktivierungsdruck). Ist diese Lockerung einmal an einer Stelle eingetreten, so wird der an den dabei auftretenden gelockerten Atomen ermöglichte Vorgang

$$Cr = Cr^{2+} + 2\ominus \qquad (1)$$

immer die Minusladung liefern, die zur Erzeugung des Aktivierungsdruckes des Wasserstoffes an einer anderen Stelle nötig ist, so daß jetzt ohne irgendwelche Hilfe sämtliche Oberflächenatome nacheinander gelockert werden, das *Cr* also aktiv ist und bleibt.

Es handelt sich mithin darum, nur einmal das *Cr* auf das dem Aktivierungsdruck des Wasserstoffes entsprechende Aktivierungspotential zu heben. Dann hilft es sich selber.

An der Idealoberfläche des reinen Chroms kann — eben weil der Vorgang (1) nicht stattfindet — keine Beladung auftreten. Es kann deshalb von allein nicht aktiv werden, sondern nur mit fremder Hilfe.

$$e' = \varepsilon_{me} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{me}) \frac{w_p}{w_p + w_s} \qquad (1)$$

dargestellt wird. Die Größe der Abweichungen vom gemessenen Potential vom reinen Metallpotential hängt also erstens ab von der Größe der EMK $\varepsilon_s - \varepsilon_{me}$ (EMK der Lokalelemente) und zweitens von dem Ausdruck

$$\frac{w_p}{w_p + w_s} = K, \qquad (2)$$

den wir als Korrektionskoeffizienten bezeichnet haben. Ist also w_p groß gegen w_s, so nähert sich das gemessene Potential immerhin dem Potential der kathodischen Stellen der Deckschicht oder eventuell auch des freiliegenden Metalles. Praktisch wurde festgestellt, daß dies immer dann der Fall ist, wenn die in den Poren freiliegende Metalloberfläche in der Größenordnung von etwa 10^{-3} bis 10^{-4} cm² auf 1 cm² Gesamtoberfläche beträgt. Die Gültigkeit dieser Beziehung wurde für eine große Anzahl von Metallen, besonders auch für das Chrom in einer großen Reihe von Arbeiten nachgewiesen.

Aus dieser Nebeneinanderstellung geht klar hervor, daß E. Müller das, was wir als Poren in der Deckschicht bezeichnen, als „Locker-Stellen" bezeichnet. Das Zustandekommen dieser Lockerstellen ist nach beiden Vorstellungen auf die Einwirkung der 2 norm. Salzsäure zurückzuführen. Dies läßt sich nach der Bedeckungstheorie im Einklang mit den Versuchen über die Entfernung der Oxydschicht auf dem Eisen durch Einwirkung von Säuren zwanglos so erklären, daß durch die Salzsäure ein chemischer Angriff auf die Deckschicht stattfindet.

Nach den bekannten Vorstellungen über derartige Angriffe (G. M. Schwab) u. a. findet dieser Angriff an bevorzugten Stellen

statt, die Ränder der Poren in der Deckschicht stellen zweifellos derartig bevorzugte Stellen dar. Die Potentialänderung nach unedleren Potentialen ergibt sich nach der Theorie der Deckschichtenpotentiale zweifellos aus der Vergrößerung der Porenfläche, d. h. Verkleinerung von w_p nach der Gleichung:

$$e' = \varepsilon_{me} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{me}) \frac{w_p}{w_p + w_s}, \tag{3}$$

welche ebenfalls durch Versuche an den verschiedensten Metallen gut bestätigt ist.

Die verschiedenen Geschwindigkeiten, mit der die Aktivierung bei verschiedenen Chromsorten (Elektrolytchrom, Thermitchrom und erschmolzenem Chrom)[1]) sowie an Chrom, das mittels Salpetersäure passiviert wurde, erfolgt, erklärt sich ebenfalls zweifellos durch die verschiedene Resistenz der oxydierenden Deckschicht und der zu Beginn des Versuches vorhandenen Porenfläche. Die Beschleunigung durch Reiben oder Kratzen in der Säure läßt sich ebenfalls zwanglos auf die Entfernung der Deckschicht durch das Kratzen an bestimmten Stellen erklären.

Daß übrigens die Wasserstoffionen allein eine Aktivierung nicht hervorbringen, geht aus eigenen Versuchen von E. Müller, die wir bestätigten, hervor, daß nämlich in Phosphorsäure auch bei erhöhten Temperaturen eine Aktivierung nicht zu erreichen ist.

Das Ausbleiben der Aktivierung in 2 norm. Salzsäure in Gegenwart eines Oxydationsmittels (E. Müller, S. 111) erklärt sich nach der Bedeckungstheorie[2]) in einfachster Weise. Es muß keineswegs, wie E. Müller das auslegt, das in Salzsäure lösliche bedeckende Oxyd durch die Einwirkung des Eisen-3-chlorids unlöslich geworden sein, was selbstverständlich eine unmögliche Vorstellung ist. Durch den Zusatz von Eisenchlorid oder anderen Oxydationsmitteln, z. B. Jod[3]), nimmt der Lokalstrom eine solche Größe an, daß in den Poren Stromdichten von über 1 A zustandekommen, welche dann die normale Bedeckungspassivität durch Verkleinerung der Poren hervorrufen.

Ganz allgemein läßt sich noch zum Vergleich der beiden Vorstellungen folgendes sagen: Erich Müller betont ausdrücklich, daß es sich beim Chrom um eine freie Metalloberfläche handelt, wobei das Elektrolytchrom Wasserstoff, das Thermitchrom andere Verun-

[1]) Vgl. W. J. Müller und J. Z. Briggs, Mh. Chem. **70** (1937) 113. [2]) Vgl. W. J. Müller, Mh. Chem. **69** (1936) 437. [3]) Vgl. W. J. Müller und E. Görs, Z. Elektrochem. **43** (1937) 561.

reinigungen enthält. Erich Müller stellt also prinzipiell in Abrede, daß das Chrom mit einer oxydierenden Deckschicht bedeckt ist.

Damit steht aber seine Anschauung im völligen Gegensatz zu der heute experimentell von den verschiedensten Forschern, Evans, Freundlich, Patscheke, Zocher und Tronstadt, uns u. a. nachgewiesenen Tatsache, daß alle unedlen Metalle sich an der Luft mit großer Geschwindigkeit mit einer Oxydschicht bedecken, wobei speziell für das Chrom die alten Versuche von Hittorf, wonach ein in der Wärme angelassenes Chrom sich prinzipiell nicht anders verhält, wie das an der Luft passiv gewordene Chrom, auch für das Chrom diese Tatsache beweisen.

Eine Theorie, welche diese Tatsache nicht berücksichtigt, kann infolgedessen kein richtiges Bild des Verhaltens des Chroms bei der Aktivierung liefern.

Wien, Institut für chem. Technologie an der Techn. Hochschule Wien.

Februar 1938.

Einige Bemerkungen wegen der Abhandlung von WERNER KERN: Über heteropolare Molekülkolloide. I.[1])

Von

S. Kilpi.

(Eingegangen am 25. 2. 38.)

Eine Unexaktheit in der von KERN verwendeten Gleichung des Dissoziationsgrades von Säuren wird korrigiert. — Es wird theoretisch gezeigt, daß es unmöglich ist, die Titrationskurve der Polyacrylsäuren in einzelnen Stufen der Neutralisation zu verfolgen. Die Titrationskurve derselben muß deshalb dargestellt werden wie die einer einbasischen Säure, entsprechend der von KERN gewählten Darstellungsweise.

In der obigen Abhandlung von KERN, in der das Verhalten der Polyacrylsäuren in verschiedenen physikalisch-chemischen Hinsichten behandelt wird, wird auch die Titrationskurve der Polyacrylsäuren diskutiert. Zu diesem Teil der Abhandlung möchte ich folgendes bemerken.

In der den Dissoziationsgrad (das Verhältnis der Säureanionen zur Gesamtmenge der Säureradikale) einer einbasischen Säure darstellenden Gleichung von MICHAËLIS[2]) hat der Verfasser statt der Wasserstoffionenkonzentration die Wasserstoffionenaktivität eingesetzt. Hierdurch wird die Gleichung jedoch weniger exakt als in ihrer ursprünglichen, von MICHAËLIS gegebenen Form.

Diese Unexaktheit wirkt auf die bezüglichen Messungsergebnisse bei Isobuttersäure (S. 257) nicht merkbar ein, weil diese nur den Anfang der Titrationen umfassen. Denn die Elektrolytkonzentration bleibt deshalb klein und variiert innerhalb ziemlich enger Grenzen, trotz der großen Variation der Konzentration c der Säure. Nach den angegebenen Konzentrationswerten berechnet, variiert $\sqrt{\mu}$ bei Isobuttersäure von ungefähr $1{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$. Innerhalb dieser Grenzen ist die Veränderung der Aktivitätskoeffizienten so klein, daß ihre Wirkung in den angegebenen Messungen nicht wahrzunehmen ist.

Die Gleichung sollte jedoch in ihrer exakten Form geschrieben werden, um Widersprüche bei deren weiteren Anwendung zu ver-

[1]) KERN, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 249. [2]) L. MICHAËLIS, Die Wasserstoffionenkonzentration. 1922. S. 42 (vgl. Biochem. Z. **33** (1911) 182).

meiden. Wenn man mit Aktivitäten rechnen will, kann die Gleichung von MICHAËLIS in der Form geschrieben werden:

$$\alpha = \frac{K_0 f_u / f_A}{K_0 f_u / f_A + h},$$

indem die Wasserstoffionenaktivität, wie in den Gleichungen von KERN, mit h bezeichnet wird. K_0 ist die thermodynamische Dissoziationskonstante, während f_A und f_u die Aktivitätskoeffizienten des Anions und der undissoziierten Säure sind.

KERN hat einige Verfahren angegeben, die verwendet worden sind, um aus experimentellen Daten die Dissoziationskonstanten mehrbasischer Säuren zu berechnen. Außer diesen ist hinsichtlich der von ihm verwendeten Darstellungsweise der Titrationskurve der Polyacrylsäuren von gewissem Interesse die von KILPI[1]) theoretisch entwickelte und mit seinen Mitarbeitern experimentell angewendete Methode, nach der die Dissoziationskonstanten der ein- und mehrbasischen Säuren aus den Minimumwerten der Pufferkapazität berechnet werden können. Denn für das Auftreten des Minimums der Pufferkapazität auf den verschiedenen Stufen der Neutralisation erforderlich ist ein Verhältnis der bezüglichen nächstliegenden Dissoziationskonstanten zueinander größer als 13·93[2]). In den Polyacrylsäuren liegen die Dissoziationskonstanten sicher näher aneinander. Sie haben deshalb nur das Pufferkapazitätsminimum bei der vollständigen Neutralisation. Die Polyacrylsäuren verhalten sich also in dieser Hinsicht wie einbasische Säuren und ihre Titrationskurve kann deshalb nicht in einzelnen Stufen verfolgt werden, entsprechend der von KERN gewählten Darstellungsweise.

[1]) KILPI, Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 239; **177** (1936) 116. KILPI und VARSILA, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 427. KILPI und MERETOJA, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 442; **179** (1937) 371; **180** (1937) 264. KILPI, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 464. [2]) KILPI, Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 244.

Helsinki (Finnland), Chemisches Laboratorium der Universität.

Bücherschau.

H. A. Kramers, Quantentheorie des Elektrons und der Strahlung. Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Herausgegeben von A. Eucken und K. L. Wolf. 1/II. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938. X, 279 S. mit 2 Fig. Geh. 26.80 RM.

Der vorliegende zweite Teil des Kramersschen Handbuchartikels gliedert sich in drei Kapitel. Das erste behandelt die Theorie des Elektronenspins. Es beginnt, der historischen Entwicklung folgend, mit der Uhlenbeck-Goudsmitschen Hypothese und ihrer von Kramers genauer untersuchten Formulierung in der klassischen Elektronentheorie. Dann folgt die nichtrelativistische Theorie mit den Paulischen Spinmatrizen und die Darstellung der Systeme mit mehreren Spinelektronen. Die Diracsche Theorie des Elektrons wird nicht auf dem von Dirac eingeschlagenen Weg begründet, sondern durch eine genaue Analyse der durch die Spinorrechnung und die relativistische Invarianz gegebenen Bedingungen hergeleitet. Diese Darstellungsweise hat den Vorteil, die zum Teil etwas umständlichen mathematischen Einzelfragen, die mit der Lorentz-Transformation der Spinoren zusammenhängen, vorwegzunehmen und den inneren Zusammenhang der Diracschen Theorie mit der Paulischen deutlich zu zeigen; sie nimmt dafür den Nachteil in Kauf, daß in ihr die große Einfachheit und formale Schönheit der Diracschen Theorie nicht im gleichen Maß zu ihrem Recht kommt.

Das zweite Kapitel behandelt das Paulische Ausschließungsprinzip und seine Konsequenzen für die Mehrelektronenprobleme. Auch die Methode der quantisierten Wellenfunktionen wird ausführlich besprochen. Ein weiterer Abschnitt diskutiert die Rolle des Spins in den Mehrelektronenproblemen, insbesondere den Spezialfall der Russell-Saunders-Koppelung. Schließlich folgt eine kurze Darstellung der quantenmechanischen Theorie der homöopolaren Valenz, die in ihrer ursprünglichen Form mit Recht kritisch beurteilt wird. — Vielleicht könnte in einer zukünftigen Auflage an dieser Stelle eine Skizze der Slater-Paulingschen Theorie der Kohlenstoffvalenz, die für den Physikochemiker naturgemäß besonders wichtig ist, angefügt werden.

Das letzte Kapitel gilt der Theorie der elektromagnetischen Strahlung. Hier wird zunächst die Notwendigkeit einer Quantentheorie der Strahlung gezeigt, dann die korrespondenzmäßige Behandlung der spontanen Emission beschrieben. Es folgt die Quantentheorie des Strahlungsfeldes im leeren Raum und ihre Beziehung zur Lichtquantenvorstellung. In dem Abschnitt über die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie müssen Probleme berührt werden, die mit der Frage nach der Natur der Elementarteilchen zusammenhängen und die einstweilen noch nicht gelöst sind. Die Darstellung eines solchen unfertigen Gebietes führt naturgemäß häufig in unübersichtliches mathematisches Gelände, durch das auch kein eindeutig „richtiger" Weg leitet. So scheint z. B. dem Referenten die Abtrennung der Diracschen Strahlungstheorie von jenen ungelösten Problemen durch die Annahme, sie sei nur bei „säkularen Effekten" anwendbar, nicht ganz natürlich. Doch ändert dies nichts an der Sache: Die Theorie der Emission, Absorption und

Streuung läßt sich durchführen, ohne daß dabei auf die prinzipiellen Schwierigkeiten der Theorie der Elementarteilchen eingegangen werden müßte. Die Theorie der Streuung, die ja zu einem großen Teil von KRAMERS selbst stammt, ist sehr ausführlich und klar am Schluß des Buches dargestellt.

Der vorliegende zweite Band des KRAMERSschen Buches verfolgt durchweg die gleichen Ziele wie der erste: Er gibt eine sehr genaue, klare und bis in alle Einzelheiten korrekte Darstellung der physikalischen Grundlagen und der mathematischen Behandlungsmethoden der genannten Gebiete, wobei diese Darstellung in den meisten Fällen bis zu einer sehr einfachen Anwendung durchgeführt wird. Auf eine eingehende Behandlung der Anwendungen oder eine ausführliche Besprechung experimenteller Resultate wird verzichtet, da diese — wenn der Referent recht unterrichtet ist — in anderen Artikeln des Hand- und Jahrbuches der chemischen Physik geschildert werden sollen. Die KRAMERSsche Darstellung ist für den, der im Verfolgen mathematischer Deduktionen einigermaßen bewandert ist — gemessen an der Schwierigkeit des Gegenstandes — durchweg leicht verständlich. Sie eignet sich auch für Studierende, die, versehen mit dem notwendigen physikalischen und mathematischen Rüstzeug, in die moderne Quantentheorie eindringen wollen. Besonders hervorzuheben ist noch die große Sorgfalt, mit der auch die weniger bekannte wissenschaftliche Literatur berücksichtigt ist.

Die äußere Ausstattung des Buches ist ausgezeichnet. *W. Heisenberg.*

Th. Bersin, Kurzes Lehrbuch der Enzymologie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937. VIII, 170 S. mit 25 Abbildungen. Brosch. 11.— RM., Lw. 12.80 RM.

Dies kurze Lehrbuch entspricht seiner Anlage nach einem offenbaren Bedürfnis. Während wir über die schnellen Fortschritte der Fermentchemie durch regelmäßig erscheinende zusammenfassende Berichte in den verschiedensten Publikationsorganen gut orientiert werden und umfangreiche Handbücher das gesamte Gebiet vollständig zu erfassen suchen, fehlt für den Studierenden eine geeignete Einführung in dies Gebiet. Das Buch ist klar geschrieben und verliert sich nicht in Einzelheiten. Es vermittelt einen lebendigen Eindruck von unserem heutigen Wissen und läßt die mannigfachen Wege erkennen, die die Forschung eingeschlagen hat. Es soll als „Aufruf zur Mitarbeit" wirken und wird diesen Zweck sicher erfüllen. Bei dem Bestreben, den Leser in die vorderste Front der Forschung zu führen, werden gelegentlich Arbeiten referiert, über deren Wert man verschiedener Ansicht sein kann. Das wird aber kein Hinderungsgrund dafür sein, daß das Buch großen Nutzen stiften wird. *K. F. Bonhoeffer.*

Valko, E., Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung. Berlin: Verlag Julius Springer 1937. 701 Seiten mit 346 Textabbildungen. Brosch. 57.— RM., geb. 60.— RM.

Der Inhalt des Werkes hält wesentlich mehr, als der Titel verspricht. Der Verfasser hat zunächst beachtenswert gründliche und vollständige Darstellungen der Erscheinung, des stofflichen und kolloidchemischen Verhaltens der Faserstoffe, Farbstoffe, Seifen, der Stärke und des Gummis gegeben. Darauf baut er folgerichtig und klar die Erörterung der Vorgänge auf, wie sie sich bei der Behandlung und Verarbeitung der Faserstoffe, z. B. bei der Wasseraufnahme, Merzerisierung, beim

Färben, Waschen, Appretieren, Walken und Filzen sowie auch bei zahlreichen anderen Zwischenbehandlungen, ergeben.

Der Verfasser hat allenthalben die experimentelle Erfahrung in den Vordergrund seiner Darstellungen gerückt, wodurch seine Ableitungen und Folgerungen vertrauenswürdig und für die Anwendung wertvoll werden. Es ist auf diese Weise ein außerordentlich inhaltsreiches Werk entstanden, das im allgemeinen alle Zweige und Ergebnisse der Forschung des einschlägigen Gebietes angemessen berücksichtigt. Es ist auf Grund des eigenen Forschungsgebietes des Verfassers zu verstehen, daß in manchen Abschnitten die elektrochemische Betrachtungsweise stärker angewandt wird als morphologische und „körperliche" Auffassungen. Da indes jedes Werk von Belang in der Eigenart seines Verfassers beruhen muß, ist dieses Verfahren durchaus begründet, wenn auch sicherlich bei der Behandlung der Farbstoffe, der Färbvorgänge, der Seifen, der Wasch- und Netzvorgänge, die Möglichkeiten der „körperlichen" Betrachtungsweise noch nicht voll ausgeschöpft worden sind.

Bei gründlicher Beschäftigung mit dem vorliegenden Werk — die dieses in jeder Beziehung verdient! — sind dem Referenten nur wenige Punkte aufgefallen, die Anlaß zu einer Kritik bieten könnten. So hätte bei der Erörterung der Mizellartheorie die Pionierarbeit von DUCLAUX gewürdigt werden sollen, da dieser in einer Reihe von grundlegenden Thesen von klassischer Klarheit und Prägnanz den Begriff und die Bedeutung der Mizelle mit unübertroffener Präzision begründet hat. Weiterhin ist die Auffassung, daß die Sorptionshysteresis bei Faserstoffen ohne nennenswerte Beteiligung von Kapillarkondensation verläuft, wohl nicht in dieser Form berechtigt, wenn man das Vorliegen der ultramikroskopischen Spaltensysteme berücksichtigt. Schließlich möchte der Referent dem Verfasser nicht darin beistimmen, daß die an Gelen und festen Seifenkristallen gewonnenen Erfahrungen nicht für Waschlösungen gelten; denn zahlreiche Beobachtungen sprechen gerade dafür, daß die Eigenart des festen Zustandes sich auch in den Lösungen auszuprägen vermag. Diese Feststellungen sollen das Urteil über das Werk indes in keiner Weise herabsetzen, sondern vielmehr als Anregung für eine künftige Auflage dienen.

Das Buch ist im ganzen gesehen außerordentlich wertvoll und von großem Nutzen für den Forscher und den Techniker. Es ist ungewöhnlich lesbar, in der Darstellung verständlich und klar und mit Bildern und graphischen Darstellungen reichlich und gut ausgestattet. Alles in allem ist es sehr zu begrüßen, daß ein solches Werk nunmehr zur Verfügung steht. *Thießen.*

J. H. de Boer, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen. Nach der englischen Ausgabe übersetzt von K. SIEBERTZ und vom Verfasser ergänzt und überarbeitet, mit einem Geleitwort von W. SCHOTTKY. Leipzig: J. A. Barth 1937. XII, 322 S. 152 Abb. Brosch. 21.— RM., geb. 22.50 RM.

Da der Inhalt der englischen 1935 erschienen Ausgabe des obigen Buches seinerzeit [Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 322] ausführlich besprochen worden ist, können wir uns bei der Besprechung der vorliegenden Übersetzung mit einem Hinweis auf die Änderungen und Verbesserungen begnügen, durch die sich die deutsche Ausgabe von der englischen unterscheidet.

Während die Einteilung und Anordnung des Stoffes beibehalten wurden, sind einige Kapitel inhaltlich beträchtlich geändert und den neuesten Versuchsergeb-

nissen und Anschauungen angepaßt worden. Dies gilt insbesondere für die Kapitel über den selektiven lichtelektrischen Effekt, die im Gittergefüge von Alkalihalogeniden gebundenen Alkalimetallatome und die Elektronenleitung in solchen Gittern. Diese Kapitel wurden zu einem großen Teil neu geschrieben. Bei ihrer Abfassung wurden die neuesten Vorstellungen über die Energiebänder in Kristallgittern verwendet und die Elektronenleitung und Lichtabsorption in Alkalihalogenidkristallen mit diesen Vorstellungen in Zusammenhang gebracht. Auch die Bedeutung der Fehlordnungserscheinungen im Gitter der Alkalihalogenidkristalle und der Halbleiter wurde ausführlicher behandelt und stärker in den Vordergrund gerückt, als dies bisher der Fall war.

Eine besondere Rolle spielt in der Darstellung des Verfassers die Ionisation von an äußeren oder inneren Grenzflächen adsorbierten Atomen. Sie bildet den Leitgedanken für die Zusammenfassung der thermischen und lichtelektrischen Emission sowie der Lichtabsorption bestimmter Systeme unter einige wenige einheitliche Gesichtspunkte. Wenn die Deutung der Erscheinungen nach der Ansicht des Referenten in einigen Fällen auch etwas gezwungen der leitenden Anschauung angepaßt ist, so bildet die Lektüre des Buches für den Leser, der sich mit den behandelten Problemen beschäftigen will oder bereits eigene Erfahrungen gesammelt hat, doch einen großen Gewinn. Dem Anfänger gibt sie einen einheitlichen Überblick; den Erfahrenen, dessen Widerspruch vielleicht manchmal geweckt wird, regt sie dazu an, seine Vorstellungen durch Experimente neu zu prüfen und dadurch die Kenntnis des zu erforschenden Gebietes zu fördern. Aus diesem Grunde ist die Übersetzung der englischen Ausgabe, die sehr gut gelungen ist, wärmstens zu begrüßen und zu empfehlen. *Suhrmann.*

H. Bomke, Vakuumspektroskopie. Leipzig: J. Ambrosius Barth 1937. X, 248 S. mit 57 Abb. im Text. Geh. 17.70 RM., geb. 19.— RM.

Die Vakuumspektroskopie von H. Bomke ist eine sehr erfreuliche Bereicherung der einschlägigen Literatur. Das Buch — geschrieben von einem Experimentator — wendet sich vor allem an experimentierende Wissenschaftler.

Der Autor geht nach einer kurzen Einleitung hauptsächlich auf die optischen Instrumente, also den Flußspatspektrographen und den Vakuum-Gitterspektrographen, auf die Lichtquellen für das extreme Ultraviolett und auf die wichtigsten Gesetze und Daten der Atomspektren, und ganz kurz auch auf die der Molekülspektren ein. Da der Autor an der Reichsanstalt tätig ist, so kommen dem vorliegenden Buche die Erfahrungen der Schule Paschen und der Reichsanstalt zugute. Die zahlreichen praktischen Winke werden einem Anfänger den Weg auf diesem experimentell nicht leichtem Gebiete ebnen helfen, und auch der erfahrene Experimentator wird sicherlich viel Neues und Nützliches aus diesem Buch erfahren. *P. Harteck.*

Eingegangene Bücher.

Der Nachwuchsbedarf der Berufe. Herausgegeben von A. Bremhorst und H. Budian. Heft 2: Die Berufsaussichten der Chemotechniker und Chemolaboranten. 76 Seiten. Kart. 2.60 RM. — Heft 5: Die Berufsaussichten der Chemiker. 142 Seiten. Kart. 3.60 RM. (Leipzig und Berlin: B. G. Teubner 1937.)

DINGLER, HUGO: Die Methode der Physik. 424 Seiten. (München: Ernst Reinhardt 1938.) Geh. 11.—RM., geb. 13.— RM.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. System Nr. 59: Eisen. Teil C. Lief. 1. Härteprüfverfahren. 162 Seiten. Geh. 25.— RM. — System Nr. 59: Eisen. Teil D. Erg.-Bd. 1: Magnetische und elektrische Eigenschaften des Eisens und seiner Legierungen. XV, 148 Seiten. Geh. 24.— RM. — System Nr. 22: Kalium. Lief. 4. Verbindungen mit Kaliumacetat. Seite 805 bis 932. Geh. 20.— RM. — System Nr. 24: Rubidium. X, 250 Seiten. Geh. 42.— RM. — System Nr. 27: Magnesium. Teil B. Lief. 1. Verbindungen bis Magnesium und Jod. 200 Seiten. Geh. 31.— RM. (Berlin: Verlag Chemie 1937.)

GRÜTZNER, A. und GÖTZE, C.: Legierungen der Platinmetalle. Patentsammlung. Zugleich Anhang zu den Platinmetallen, System Nr. 63 bis 68 von Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. 536 Seiten. (Berlin: Verlag Chemie 1937.) Geh. 54.— RM.

Jahrbuch des deutschen Chemiewerkers. 253 Seiten. (Berlin: Verlag der Deutschen Arbeitsfront G.m.b.H. 1938.) Geb. 0.80 RM.

KLEMENC, ALFONS: Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen. Ein Hilfsbuch zur Einführung in das Arbeiten mit Gasen für Chemiker und Physiker. X, 215 Seiten mit 80 Figuren im Text. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H. 1938.) Geh. 14.80 RM., geb. 16.80 RM.

KRAUSE, ERICH und v. GROSSE, ARISTID: Die Chemie der metall-organischen Verbindungen. XV, 926 Seiten mit 38 Abbildungen. (Berlin: Gebrüder Borntraeger 1937.)

MITTASCH, ALWIN: Katalyse und Determinismus. Ein Beitrag zur Philosophie der Chemie. IX, 203 Seiten mit 10 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer 1938.) Geh. 9.60 RM.

RITTER, FRANZ: Korrosionstabellen metallischer Werkstoffe. IV, 192 Seiten. (Wien: Julius Springer 1937.) Geb. 19.80 RM.

Safety in Mines Research Board. Paper No. 100: J. H. ANDREW, R. JEFFREY and W. A. JOHNSON: The Metallurgical Examination of Colliery Haulage Drawgear. 47 Seiten. (London: H. M. Stationery Office 1937.) 1 s. 6 d. net.

SOUCI, S. W.: Die Chemie des Moores, mit besonderer Berücksichtigung der Huminsäuren unter Bezugnahme auf die balneotherapeutische Verwendung des Moores. XI, 214 Seiten mit 9 Abbildungen, 17 Tabellen und 1 Tafel. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1938.) Geh. 14.— RM., geb. 15.60 RM.

The Examination of Colliery Ropes in Service. 37 Seiten. (London: H. M. Stationery Office 1937.) 3 d. net.

WATSON, H. B.: Modern Theories of Organic Chemistry. VII, 218 Seiten. (Oxford: Clarendon Press 1937.) 15 s. net.

Zeitschrift für angewandte Mineralogie. Herausgegeben von F. K. DRESCHER-KADEN. Band 1, Heft 1. Seite 1 bis 96. (Berlin: Gebrüder Borntraeger 1937.) Pro Band 28.— RM.

Autorenregister von Band 181.

Batuecas und Casado, Pyknometrische Präzisionsmethode für Flüssigkeiten und feste Körper. II. Neubestimmung der Dichte bei 0° C von reinem Toluol, Kalkspat, Natriumchlorid, Magnesium und Aluminium 197.

Bennewitz, Zur Theorie periodisch wirkender katalytischer Reaktionen 151.

Bergmann, Löw-Beer und Zocher, Beitrag zur Theorie der Schillerschichten 301.

Biastoch, Die Chlorknallgaselektrode; ein Beispiel periodischer Reaktionen 133.

Bodforss und Wallén, Die Auflösung von Magnesium in Amin-Salzlösungen 229.

Bonhoeffer und Walters, Enolisierung und Aldolkondensation 441.

— siehe Fredenhagen.

Brenschede, Entgegnung auf die vorstehenden Ausführungen W. Hückels 243.

Casado siehe Batuecas.

Cohen, Cohen-de Meester und Landsman, Die akute Zinnpest 124.

Cohen-de Meester siehe Cohen.

Dinglinger und Schröer, Nachtrag zur Untersuchung der thermischen Zersetzung der Oxalsäure in Lösung: Die Zersetzung der Oxalsäure in wässeriger Lösung bei 99·4° C 375.

Dunicz siehe Kemula.

v. Fodor siehe Gerendás.

Fredenhagen und Bonhoeffer, Untersuchungen über die Cannizzarosche Reaktion in schwerem Wasser 379.

— — Untersuchungen über Hexosenumlagerungen in schwerem Wasser 392.

Frerichs, Das Mengenverhältnis C_{12}/C_{13} der Isotope im Diamanten 355.

Fricke und Meyer, Über den Wärmeinhalt verschiedener Zerteilungsgrade des Goldes. (25. Mitteilung über Struktur, Wärmeinhalt und sonstige Eigenschaften aktiver Stoffe von R. Fricke und Mitarbeitern.) 409.

Gerendás, Varga und v. Fodor, Über das Zusammenwirken mehrerer Chromophore in der Isochinolinreihe 315.

v. Halban und Seiler, Über die Stärke der starken Mineralsäuren 70.

Harteck und Roeder, Eine Erwiderung zur Bemerkung von A. Klemenc über die Arbeit „Aktiver Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bei Drucken bis 20 mm *Hg*“ 195.

— und Stewart, Die Reaktion von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen mit Lösungen 183.

Herre siehe Lange.

Hrynakowski und Szmyt, Die Gleichgewichtsverhältnisse fest — flüssig in Systemen organischer Komponenten. VII. Mitteilung: Dreistoffsysteme mit beschränkter Mischbarkeit im flüssigen Zustande (Fortsetzung) 113.

Hückel, Zur Theorie der sterischen Hinderung. Eine Berichtigung und eine Ergänzung zu meiner Erwiderung an Herrn W. Brenschede 239.

Jagitsch, Untersuchung am System *MgO* | Wasser 215.

Jost und v. Müffling, Untersuchungen über Flammengeschwindigkeiten. I. Über die Möglichkeit der theoretischen Berechnung von Flammengeschwindigkeiten 208.

KEMULA und DUNICZ, Photochemische Umwandlungen einiger hydrierter Naphthalinderivate. Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus der Photopolymerisation des Acetylens 359.

KERN, Über heteropolare Molekülkolloide. I. Die Polyacrylsäure, ein Modell des Eiweißes. 185. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen 249.

— Über heteropolare Molekülkolloide. II. Die Viscosität von Lösungen der Polyacrylsäure und ihrer Salze. 186. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen 283.

KILPI, Einige Bemerkungen wegen der Abhandlung von WERNER KERN: Über heteropolare Molekülkolloide. I. 473.

LANDSMAN siehe COHEN.

LANGE und HERRE, VAN DER WAALSsche Kräfte in Elektrolyten 329.

— und NAGEL, Grundsätze zur Verwirklichung idealer Ketten und ihre Anwendung bei Normalelementen, galvanischen Elementen und Sammlern 1.

v. LENGYEL und SAMMT, Über elektromotorische Kräfte zwischen Glas und Salzen im Schmelzfluß 55.

LÖW-BEER siehe BERGMANN.

MEYER siehe FRICKE.

v. MÜFFLING siehe JOST.

MÜLLER, Zur Passivität des Chroms 89.

— Über die Aktivierung von passivem Chrom. (Bemerkung zu der Abhandlung zur Passivität des Chroms VI von ERICH MÜLLER) 469.

NAGEL siehe LANGE.

v. NÁRAY-SZABÓ, Beiträge zum Mechanismus der Wasserstoffüberspannung 367.

ROEDER siehe HARTECK.

SAMMT siehe v. LENGYEL.

SCHJÄNBERG, Die Verbrennungswärmen, die Refraktionsdaten und die alkalische Verseifung der Äthylester der β-Vinylacrylsäure und der drei Pentinsäuren 430.

SCHRÖER siehe DINGLINGER.

SEILER siehe v. HALBAN.

SKRABAL und SKRABAL, Zur Hydrolysegeschwindigkeit der Enoläther 449.

SPRINGER siehe SUESS.

STEWART siehe HARTECK.

SUESS und SPRINGER, Über die Kinetik der thermischen Polymerisation von Styrol in Lösung. II. 81.

SZABÓ, Über die elektromotorische Kraft von nicht-isothermen Salzsäure-Galvanoketten 169.

SZMYT siehe HRYNAKOWSKI.

VARGA siehe GERENDÁS.

VARSILA, Zur Dissoziation der Benzoesäure in Äthylalkohol 221.

WAGNER, Nachtrag zu meiner Arbeit: „Über die Kinetik der Reaktion H_2(Gas) $\rightleftarrows 2H$ (gelöst in Pd)“ 244.

WALLÉN siehe BODFORSS.

WALTERS siehe BONHOEFFER.

ZOCHER siehe BERGMANN.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

ALLARD, Polarisation diélectrique 166.
BERGMANN, Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik 246.
BERSIN, Kurzes Lehrbuch der Enzymologie 476.
DE BOER, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen 477.
BOMKE, Vakuumspektroskopie 478.
CURIE, Madame, Radioactivité 165.
DEBYE, Methoden zur Bestimmung der elektrischen und geometrischen Struktur von Molekülen 326.
Der Chemie-Ingenieur. Bd. III: Chemische Operationen 161.
DHÉRÉ, La Fluorescence en Biochimie. Les Problèmes Biologiques Bd. XXI. 324.
EGGERT, Lehrbuch der Physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. 4. verb. Aufl. 79.
ELLINGER, Absorptionsspektroskopie im Ultraviolett. I. Absorptionsspektra der Eiweißkörper, Kohlehydrate und Fette einschließlich ihrer Aufbau- und Abbausubstanzen 167.
FREYMANN, Les Ondes Hertziennes et la Structure Moléculaire 167.
Fortschritte der Photographie (Erg. d. angew. physik. Chemie, Bd. V) 406.
FRICKE und HÜTTIG, Hydroxyde und Oxydhydrate. Handbuch der allgemeinen Chemie Bd. IX. 325.
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 27, Magnesium A. Lieferung 1 u. 2. 8. Auf. 248.
— — — — System Nr. 22, Kalium. Lieferung 1 bis 3. 8. Aufl. 248.
HERMANN, MAY und VOGEL, Die Bedeutung der modernnn Physik für die Theorie der Erkenntnis 326.
HOLLUTA, Die Chemie und chemische Technologie des Wassers 406.
JOST, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Die chemische Reaktion. Bd. II. 245.
KOURTSCHATOV, Le Champ Moléculaire dans les Diélectrics 166.
KRAMERS, Quantentheorie des Elektrons und der Strahlung. Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 1/II. 475.
KRÄNZLEIN und LEPSIUS, Kunststoff-Wegweiser 324.
MASING, Handbuch der Metallphysik. Bd. II: R. VOGEL, Die heterogenen Gleichgewichte 163. Bd. III 1. Lieferung: G. SACHS, Spanlose Formung der Metalle. Eigenspannungen in Metallen 325.
NIGGLI, Das Magma und seine Produkte. I. Teil 162.
Poggendorffs biographisch-literarisches Handwörterbuch für Mathematik, Astronomie, Physik mit Geophysik, Chemie, Kristallographie und verwandte Wissensgebiete. Bd. VI: 1923—1931. 80.
PRODINGER, Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. Bd. XXXVII der Sammlung: „Die chemische Analyse" 246.
SACHS, Spanlose Formung der Metalle. Eigenspannungen in Metallen. Bd. III/1 des Handbuches der Metallphysik 325.
STEINER und GRASSMANN, Supraleitung. Sammlung Vieweg, Heft 112. 247.
Structure and molecular forces in pure Liquids and Solutions. A general discussion held by the Faraday Society 407.
URBACH, Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse 164.
VALKO, Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung 476.
VOGEL, Die heterogenen Gleichgewichte. Bd. II des Handbuches der Metallphysik 163.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. I. Vj. 38. 1200.